Journal für praktische Chemie

N. F. Band 154, Heft 1—2 30. September 1939

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universitäten Bonn und Zürich

Über die Additionsreaktionen einseitig positivierter Systeme[1])

Von **R. Wizinger**

(Eingegangen am 3. August 1939)

Im Jahre 1889 veröffentlichte L. Gattermann[2]) eine merkwürdige Farbreaktion des Dianisyläthylens: Bläst man über das feste Dianisyläthylen Bromdampf, so wird es wundervoll rotviolett. Allein schon nach wenigen Augenblicken hellt sich die Farbe wieder auf. Man kann den Versuch einige Male wiederholen; schließlich aber tritt die schöne Farbreaktion nicht mehr ein.

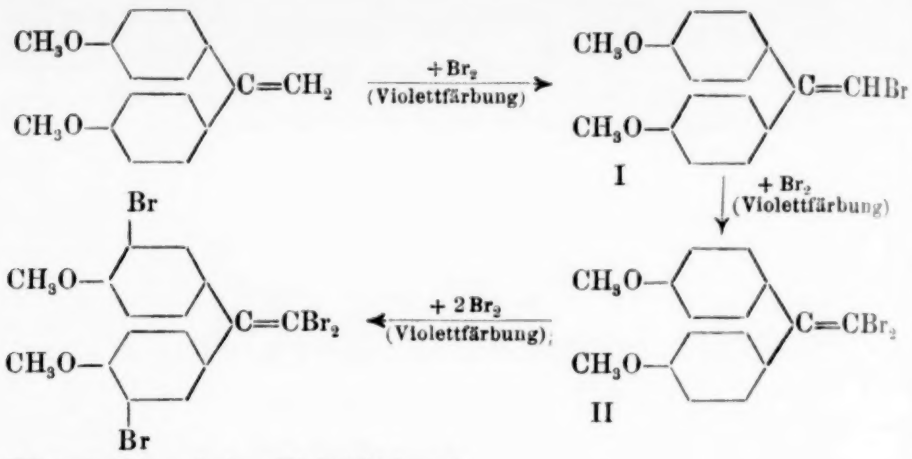
Auf Veranlassung von P. Pfeiffer versuchte R. Wizinger in den Jahren 1922/23 diese Reaktion aufzuklären[3]). Es wurde festgestellt, daß Dianisyläthylen mit Brom zunächst Bromdianisyläthylen (I) und Bromwasserstoff liefert. Bei erneuter Einwirkung von Brom tritt die violette Farbe wieder auf, und es entsteht Dibromdianisyläthylen (II). Auch dieses zeigt mit Brom wieder Violettfärbung; die weitere Reaktion mit Brom führt nun zu einem kernsubstituierten Produkt (III). Mit der Bildung dieses Körpers hört die Farberscheinung mit Brom auf (vgl. nachstehende Formel I—III).

Eine Erklärung dafür zu finden, warum das Dianisyläthylen, anstatt ein normales Äthylendibromid zu bilden, in

[1]) Diese Abhandlung entspricht weitgehend den Ausführungen auf der Chemiedozententagung in Basel am 6. 12. 1935 [vgl. Angew. Chem. 49, 25 (1936)] und in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 9. 3. 1936.

[2]) L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1131 (1889).

[3]) R. Wizinger, Diss. Bonn 1924.



der Seitenkette substituiert, gelang zunächst nicht, auch blieb die Natur der kurzlebigen violetten Zwischenstufe geheimnisvoll. Wohl wurde ein tiefblaues, wenig beständiges Bromadditionsprodukt und ein ebenfalls tiefblaues Jodadditionsprodukt an Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gefaßt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$\begin{matrix}(CH_3)N.C_6H_4\\(CH_3)N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2,\ 2\,Br_2(2\,J_2)$$

Bei dem damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe war aber die Konstitution dieser Verbindungen noch nicht deutbar.

Im Jahre 1924 schuf W. Dilthey seinen neuen Chromophorbegriff, den er durch folgerichtige Übertragungen der Werner-Pfeifferschen Koordinationslehre auf die Farbsalze abgeleitet hatte[1]). Darauf aufbauend entwickelte R. Wizinger 1924/1925 eine neue Form der Auxochromtheorie[2]); er zeigte, daß der neue Chromophorbegriff weit allgemeiner anwendbar war, als es ursprünglich den Anschein hatte, und es gelang, sämtliche farbigen organischen Verbindungen in wesentlich einfacherer Weise als bisher zu systematisieren. Zugleich eröffnete sich der Ausblick auf neue Arbeitsgebiete.

[1]) W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] **109**, 273 (1925).

[2]) R. Wizinger, Angew. Chem. **39**, 564 (1926); **40**, 503, 939 (1927); **42**, 668 (1929); Habilitationsschrift, Bonn 1927; Organische Farbstoffe, F. Dümmlers Verlag, Bonn u. Berlin 1933; W. Dilthey u. R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 (1928).

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über beiderseitig positivierte Äthylene[1]) gelang es auch, mit Hilfe der neuen Anschauungen über Konstitution und Farbe sehr bald (1925) die Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom aufzuklären[2]) und eine neue Theorie über den Mechanismus der Substitutionsvorgänge und das Wesen des aromatischen Charakters aufzustellen. In der Folgezeit wurde von R. Wizinger mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern diese Theorie experimentell überprüft und weiter ausgebaut.

Im folgenden soll nun ein Überblick über diese Untersuchungen gegeben werden. An dieser Stelle sollen nur die allgemeinen Zusammenhänge geschildert werden. Die eingehendere Darlegung der experimentellen Ergebnisse und theoretischer Einzelfragen soll besonderen Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.

Das Additionsvermögen eines Äthylens wird durch die vorhandenen Substituenten bestimmt. Wir wollen hier das Verhalten der einseitig positivierten Äthylene betrachten.

Positivierend wirken die Gruppen CH_3–, CH_3O–, H_2N–, $(CH_3)_2N$–, C_6H_5NH– u. a., ferner die Kombinationen dieser Gruppen mit amphoteren Auxochromen (Aryle und Vinylengruppen), z. B. CH_3O–C_6H_4–, $(CH_3)_2N$–C_6H_4–, schließlich auch die amphoteren Auxochrome selbst[3]). Positivierende Gruppen befähigen das mit ihnen verknüpfte Atom, in den positiv ionoiden Zustand überzugehen[4]). Durch schrittweise Einführung positivierender Gruppen gelingt es, den elektropositiven Charakter eines Systems immer mehr zu steigern. Es lassen sich dann die gleichen Vorgänge beobachten wie bei den Verbindungen verschieden stark positiver Metalle. Bei schwacher Positivierung ionisieren nur die Verbindungen mit den Resten

[1]) R. Wizinger, Angew. Chem. **40**, 675 (1927); R. Wizinger u. J. Fontaine, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1377 (1927).

[2]) R. Wizinger, Angew. Chem. **39**, 564 (1926); Habilitationsschrift, Bonn 1927; P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Ann. Chem. **461**, 132 (1928).

[3]) Vgl. hierzu: Organische Farbstoffe S. 24—38.

[4]) Elektronentheoretisch gesprochen sind positivierende Gruppen solche, welche die Elektronen des Nachbaratoms weniger beanspruchen als Wasserstoff dies tut; sie sind Elektronenspender oder Elektronen lockernde Gruppen.

starker Säuren z. B. die Perchlorate, Sulfate, Halogenide; Verbindungen mit den Resten schwacher Säuren wie $-OCOCH_3$, $-CN$ ionisieren nicht. Mit steigender Positivierung ionisieren auch die Derivate schwacher Säuren, schließlich sogar die Cyanide, Carbonate, Hydroxyde.

Vom Triphenylcarbinol leiten sich nur mit sehr starken Säuren ionisierte Carbeniumsalze ab, z. B.:

$$[(C_6H_5)_3\overset{\bullet}{C}]^+ClO_4^- \quad \text{intensiv gelb}$$

Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse ein. Das Triphenylchlormethan ist unter gewöhnlichen Umständen noch nicht ionoid, kann aber in flüssigem SO_2 oder durch Komplexbildung zur Ionisation gebracht werden wie in

$$[(C_6H_5)_3\overset{\bullet}{C}]^+[Cl.SbCl5]^-\ ^{1}) \quad \text{intensiv gelb}$$

Leichter schon ionisieren die Derivate des Trianisylcarbinols; das Acetat $(CH_3O-C_6H_5-)_3C-OCOCH_3$ ist aber noch nicht ionoid. Dagegen erhalten wir bei Einführung von zwei Dimethylaminogruppen schon ein salzartiges Acetat:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4\\(CH_3)_2N-C_6H_4\end{matrix}\!\!>\overset{\bullet}{C}-C_6H_5\right]^+\bar{O}COCH_3$$

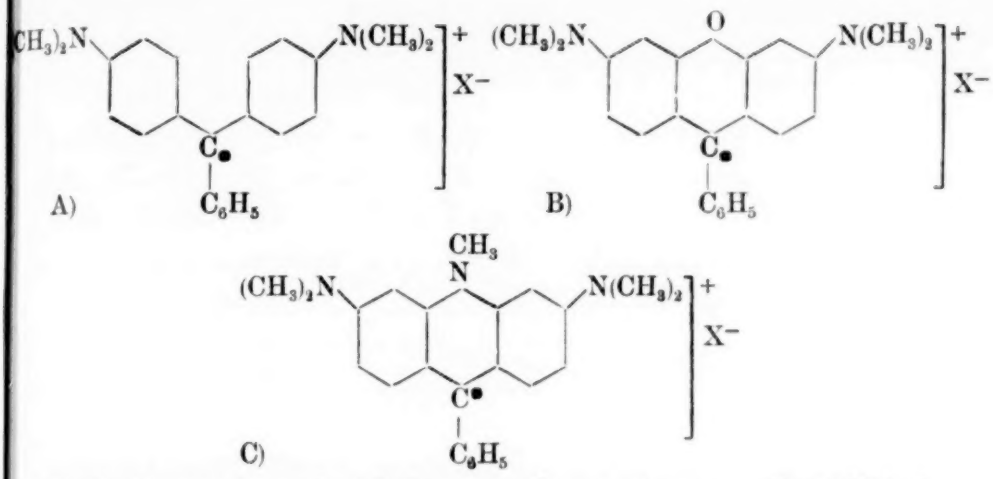
Acetat des Malachitgrüns

Mit Alkali geht dieses Salz in wenigen Augenblicken in das nichtionoide Carbinol über.

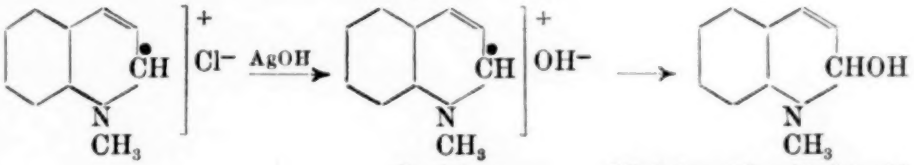
Ringschluß durch $-O-$ oder $-NR-$ in o-Stellung zum Zentralatom bewirkt eine beträchtliche Verstärkung der Ionenbeständigkeit[2]). Im Gegensatz zum Triphenylcarbeniumsalz A (Malachitgrün) sind die Xanthen- und Acridinderivate B und C (Rosamin und Acridinorange) schon gegen verdünntes Alkali beständig.

Noch wesentlich stärker wirkt der Ringschluß durch $-O-$ oder $-NR-$ in unmittelbarer Bindung an das positiv ionoide C-Atom wie in den Pyrylium- und besonders in den Pyridinium- und Chinoliniumsalzen. Hier ist die Positivierung so stark, daß auch die Salze schwacher Säuren, z. B. die Carbonate, hydrolysenbeständig sind. Auf Zusatz von Silberhydroxyd zu den Chloriden entsteht sogar zunächst das ionisierte stark

[1]) Gomberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1822 (1902).
[2]) Vgl. hierzu: Organische Farbstoffe, S. 40—44.



alkalisch reagierende Hydroxyd, das erst ganz allmählich in die nichtionoide Form übergeht, z. B.:

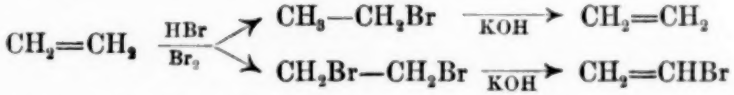


Ionisiertes Hydroxyd

Nichtionoides Carbinol[1] (verändert sich rasch)

Analog verhalten sich die Salze der Indolin-, Oxazol-, Thiazol- und Selenazolreihe.

Einfach gebaute Äthylene addieren Halogenwasserstoff, Säuren, Brom usw. bekanntlich unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter, die durchaus beständig sind. Erst unter Einwirkung von alkoholischem Kali u. ä. findet Abspaltung von Halogenwasserstoff statt:



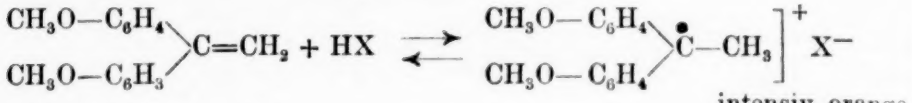
Dagegen bilden einseitig positivierte Äthylene mit Halogenwasserstoff und ganz allgemein mit Säuren HX nicht Verbindungen von Estercharakter, sondern salzartige Verbindungen, nämlich Methylcarbeniumsalze[2]):

---

[1]) Dieser Vorgang wurde bisher fälschlich als „Umlagerung" einer Ammoniumbase in ein Carbinol gedeutet. Im Ion beansprucht das Carbenium-C-Atom die Elektronen des Stickstoffs stark, während im Carbinol die Hydroxylgruppe den Elektronenmangel des C-Atoms befriedigt.

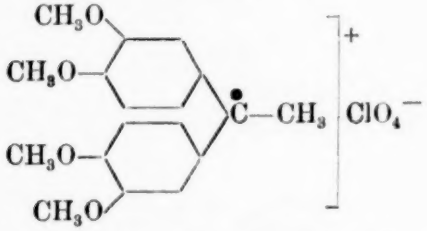
[2]) Vgl. J. prakt. Chem. **153**, 131 ff. (1939).

Diphenyläthylen und Dianisyläthylen bilden nur mit Überchlorsäure, Schwefelsäure u. a. sehr starken Säuren Methylcarbeniumsalze, die aber beim Verdünnen der Säure sofort weitgehend in ihre Komponenten aufgespalten werden. Der Schwerpunkt des Gleichgewichtes



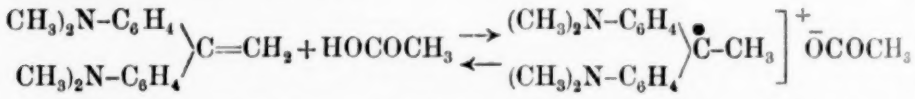
intensiv orange

liegt also noch weitgehend auf der linken Seite. Mit schwachen Säuren wie Essigsäure bildet sich noch kein Methylcarbeniumsalz. In festem Zustand wurde ein Methylcarbeniumsalz bei den beiden genannten Äthylenen noch nicht isoliert, wohl aber wurde aus dem etwas stärker positivierten Diveratryläthylen ein Perchlorat gefaßt[1]):



Dunkelbraunes grün glänzendes Pulver. Lösungsfarbe violettrot

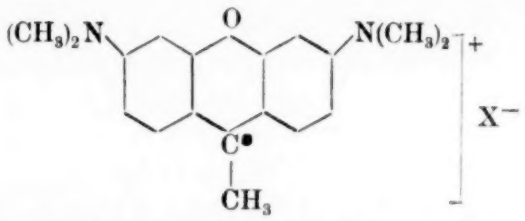
In Eisessig zerfällt es nach kurzer Zeit, in Alkohol sofort. Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gibt schon mit Eisessig bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ein tiefblaues Methylcarbeniumacetat



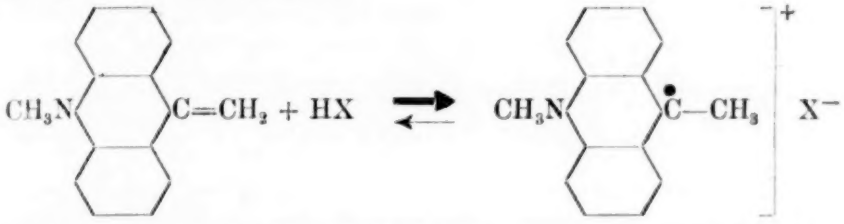
Durch Zusatz von viel Wasser wird aber schließlich die Säure vollständig abgespalten.

Führen wir in o-Stellung zum Zentralatom einen Ringschluß durch –O– oder –NR– ein, so wird die Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze sehr beträchtlich gesteigert. Das dem soeben angeführten Tetramethyldiaminodiphenyl-methylcarbeniumsalz entsprechende Xanthenderivat

[1]) P. Dreyfuss, Diss. Bonn 1933.



das sogenannte Methylpyronin[1]) ist schon durchaus hydrolysenbeständig. Sogar einzelne auxochromfreie Methylcarbeniumsalze der Xanthen- und Acridinreihe sind leicht zu fassen. So ist, wenigstens bei den Salzen starker Säuren, auch in wäßriger Lösung das Gleichgewicht



weitestgehend nach der Methylcarbeniumseite verschoben.

Bei unmittelbarer Bindung der ringschließenden Gruppe an das Carbenium-C-Atom sind die Methylcarbeniumsalze, auch diejenigen schwacher Säuren, noch beständiger. In der Lösung der Methylcarbeniumsalze ist freies Äthylen höchstens in Spuren vorhanden:

Um das Gleichgewicht zugunsten des Äthylens zu verschieben, muß Alkali zugesetzt werden.

Aus dieser Zusammenstellung, die sich leicht durch weitere Beispiele vergrößern ließe, geht folgende Beziehung klar hervor: Mit steigender Positivierung steigt die Beständigkeit der Methylcarbeniumsalze, bzw. ein einseitig positiviertes Äthylen addiert Säuren um so leichter nichtionoid-ionoid, je stärker die Positivierung ist. Mit steigender Positivierung verschiebt sich das Gleichgewicht

---

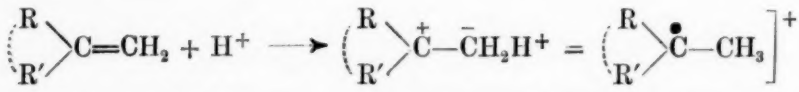
[1]) R. Möhlau u. P. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2895 (1894); K. Messner, Diss. Bonn 1936.

zugunsten des Methylcarbeniumsalzes.

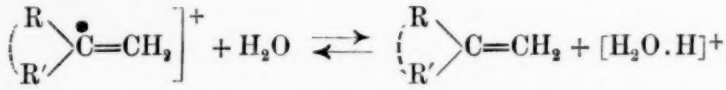
Elektronentheoretisch bedeutet dies:

Mit steigender Positivierung des α-C-Atoms eines Äthylens steigt die Protonenaffinität des β-C-Atoms.

Je größer die Protonenaffinität des β-C-Atoms ist, um so leichter vermag es einem Molekül HX das Proton zu entziehen. Dianisyläthylen kann wohl dem leicht dissoziierenden Molekül $HClO_4$ ein Proton entziehen, nicht aber dem schwer dissoziierenden $HOCOCH_3$. Tetramethyldiaminodiphenyläthylen entzieht auch dem Essigsäuremolekül das Proton. Bei der Anlagerung des Protons an das β-C-Atom wird durch die Anziehungskraft des Protons auf Elektronen die Doppelbindung polarisiert:



Damit entsteht am α-C-Atom Elektronenmangel. Sind R und R′ stark positivierende, d. h. Elektronen spendende Gruppen, so gleichen sie diesen Elektronenmangel aus. Das Carbenium-C-Atom beansprucht dann die Elektronen der Methylgruppe wenig; das Proton ist fest gebunden, das Carbeniumsalz hydrolysenbeständig. Sind aber R und R′ schwach positivierende Gruppen, so bleibt am Carbenium-C-Atom ein fühlbarer Elektronenmangel bestehen. Das Carbenium-C-Atom beansprucht dann die Elektronen der Methylgruppe stark, und diese können nun ihrerseits das Proton nur schwach anziehen. Es wird beim Zusammentreffen mit dem Anion oder einem anderen Protonenaccceptor z. B. HOH mehr oder weniger leicht wieder abgespalten:



Die für die Addition von HX festgestellte Beziehung bildet nur einen kleinen Ausschnitt aus einer ganz umfassenden Gesetzmäßigkeit. Genau wie HX von einseitig positivierten Äthylenen nichtionoid-ionoid addiert wird, werden auch ganz allgemein Moleküle AX nichtionoid-ionoid angelagert.

Hierbei kann — grundsätzlich wenigstens — X jeder beliebige Rest sein, der in ein negatives Ion übergehen kann, und A jeder Rest, der sich nichtionoid an Kohlenstoff zu addieren vermag.

X kann also sein: $-ClO_4$, $-SO_4H$, $-J$, $-Br$, $-Cl$, $-ONO_2$, $-C(NO_2)_3$, $-OCOCH_3$, schließlich auch $-CN$ und $-OH$.

A kann sein außer H–: J–, Br–, Cl–, ON–, O_2N–, R–CO–, C_6H_5–N=N–, R–SO_2–, $(O_2N)_3C_6H_2$–, CH_3– u. a. m., schließlich auch ein zur Komplexbildung befähigtes Metallatom.

Beispiele von AX sind: HCl, Cl–Cl, Br–Br, J–J, J–Cl, ONCl, $ONOSO_3H$, O_2N–ONO_2, O_2N–$C(NO_2)_3$, O_2N–$OCOCH_3$, C_6H_5–CO–Cl, $C_6H_5.N_2]^+Cl^-$, $(O_2N)_3C_6H_2$–Cl (Pikrylchlorid), Cl–CN, schließlich sogar CH_3–J, H–OH, MeX_n. Noch zahlreiche andere Kombinationen sind denkbar.

Je stärker das α-C-Atom eines Äthylens positiviert ist, um so leichter muß die Addition von AX erfolgen zu einem Carbeniumsalz, nun aber nicht mehr zu einem einfachen Methylcarbeniumsalz, sondern zu einem in der Methylgruppe substituierten Carbeniumsalz:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + AX \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\overset{\bullet}{C}\text{–}CH_2A\right]^+ X^-$$

Natürlich ist die Möglichkeit zur Bildung derartiger Salze weitgehend abhängig von der Natur des Moleküls AX. Sie erfolgt um so leichter, je leichter sich der Rest A an Kohlenstoff zu addieren vermag, und je leichter X in den negativ ionoiden Zustand übergehen kann. Sehr leicht erfolgt die Addition von Cl–Cl, schwerer die von R–CO–Cl, noch schwieriger die von R–CO–OCO–R, sehr schwer und nur bei besonders stark positivierten Äthylenen diejenige von CH_3J oder gar von H–OH.

Hinsichtlich der Beständigkeit der substituierten Methylcarbeniumsalze müssen grundsätzlich die gleichen Beziehungen gelten wie bei den unsubstituierten Methylcarbeniumsalzen. Aus stark positivierten Äthylenen werden beständige Additionsprodukte erhalten, die leicht zu fassen sind. Genau wie aber für schwächer positivierte Methylcarbeniumsalze das Gleichgewicht gilt:

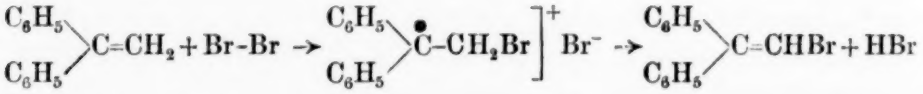
stellt sich auch bei den substituierten Methylcarbeniumsalzen aus schwächer positivierten Äthylenen das entsprechende Gleichgewicht ein:

Es findet also selbsttätig Abspaltung von HX statt. Hierbei ist aber nicht das ursprüngliche Äthylen wieder entstanden, sondern ein Substitutionsprodukt, genau wie bei den Substitutionsreaktionen am Benzol und seinen Derivaten. Diese einseitig schwach positivierten Äthylene haben somit völlig aromatischen Charakter.

Der typisch aromatische Charakter ist aber nur dann vorhanden, wenn die Positivierung des α-C-Atoms nicht zu stark ist. Denn dann sind, wie bereits betont, die Additionsprodukte schon so beständig, daß selbsttätige Abspaltung von HX nicht mehr stattfindet. Die Reaktion bleibt dann beim nichtionoid-ionoiden Zwischenprodukt stehen. Um zu Substitutionsprodukten zu gelangen, müssen hier schon säureabspaltende Mittel genommen werden. Die stark positivierten Athylene haben somit den typischen aromatischen Zustand bereits überschritten.

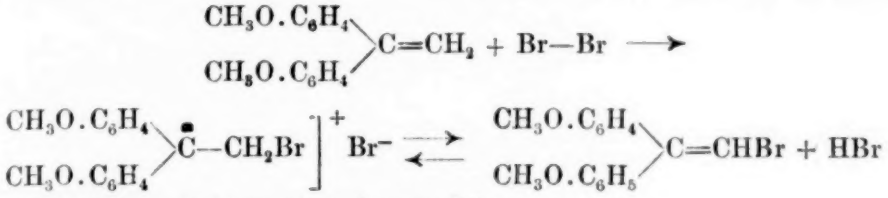
Durch schrittweise Steigerung der Positivierung hat man es somit weitgehend in der Hand, die Beständigkeit der nichtionoid-ionoiden Zwischenstufen immer mehr zu erhöhen, so daß man sie schließlich isolieren oder wenigstens gut beobachten kann. Auf diese Weise läßt sich der Mechanismus der Substitutionsreaktionen genau verfolgen.

Wenn Diphenyläthylen mit Brom zusammengebracht wird, bildet sich augenblicklich das Substitutionsprodukt unter HBr-Abspaltung:



Dianisyläthylen gibt ein schon etwas beständigeres Zwischenprodukt. Man kann es deutlich beobachten, wenn man Bromdampf über auf festes Dianisyläthylen einwirken läßt. So

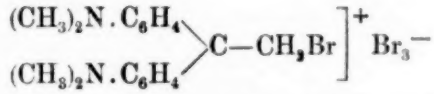
findet die reizvolle Beobachtung Gattermanns, von der der ganze Arbeitszyklus seinen Ausgang nahm, ihre Erklärung:



Unbeständiges farbiges Zwischenprodukt

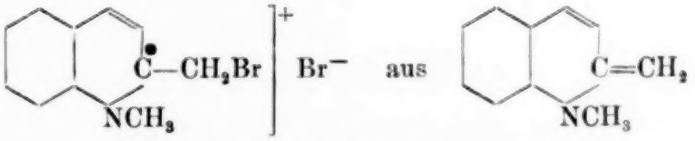
Eine Lösung des Brommethylcarbeniumsalzes läßt sich bequem erhalten, wenn man durch überschüssigen Bromwasserstoff das Gleichgewicht zugunsten des Carbeniumsalzes verschiebt, d. h. wenn man die Bromierung in Eisessig–Bromwasserstoff vornimmt. Die durchaus haltbare Lösung ist schön karminrot.

Durch weitere Positivierung verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr zugunsten des Bromomethylcarbeniumsalzes. Beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen kann man durch Zusammengeben der Komponenten in Äther, wie eingangs erwähnt, ein Tetrabromid, das Carbeniumsalz, in fester Form fassen. Seine Konstitution ist nunmehr klar; es ist ein Bromo-perbromid:



Das Perbromidion läßt sich durch doppelten Umsatz gegen andere Ionen wie ClO_4^-, NO_3^- austauschen [1]. Das Perbromid ist nicht sehr beständig.

Dagegen ist das Bromo-bromid I auch in wäßriger Lösung schon recht beständig [2]:

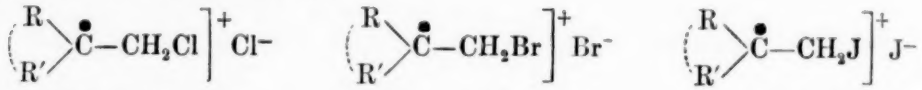


Schwach gelbe Prismen, Zersp. 205°

[1] P. Pfeiffer u. R. Wizinger, Ann. Chem. **461**, 136 (1928) P. Pfeiffer u. P. Schneider, J. prakt. Chem. [2] **129**, 129 (1931); R. Wizinger, unveröffentlicht.

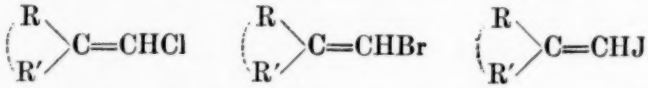
[2] E. Rosenhauer, J. prakt. Chem. (2) **107**, 232 (1924).

Durch geeignete Auswahl der Äthylene gelingt es, eine ganze Anzahl von Bomo-bromiden, Chloro-chloriden und Jodo-jodiden herzustellen [1]):

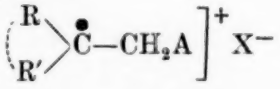


Chloro-chlorid | Bromo-bromid | Jodo-jodid

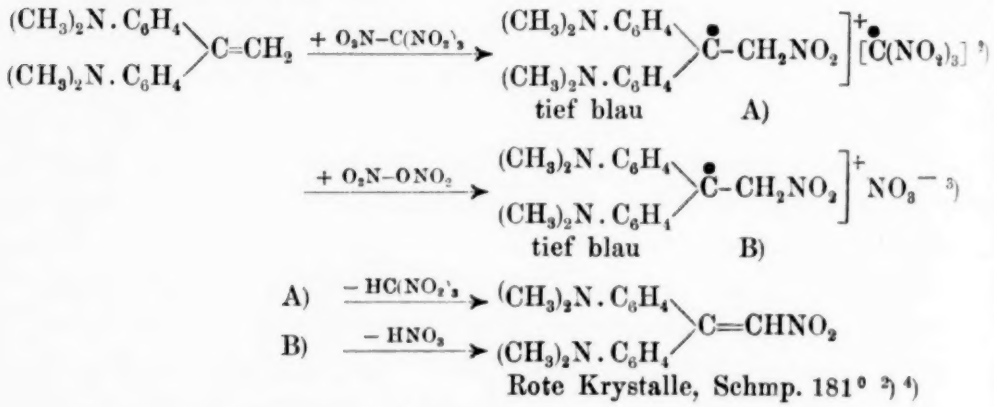
Aus diesen sind durch Entzug von Halogenwasserstoff die entsprechenden halogenisierten Äthylene zugänglich [1]):



Es hat sich tatsächlich ergeben, daß alle Substitutionsreaktionen mit Stoffen der Zusammensetzung AX nach dem gleichen Schema verlaufen. Die Zwischenprodukte haben stets die Zusammensetzung



So verläuft die Nitrierung des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens mit Tetranitromethan und mit Salpetersäureanhydrid in folgender Weise:

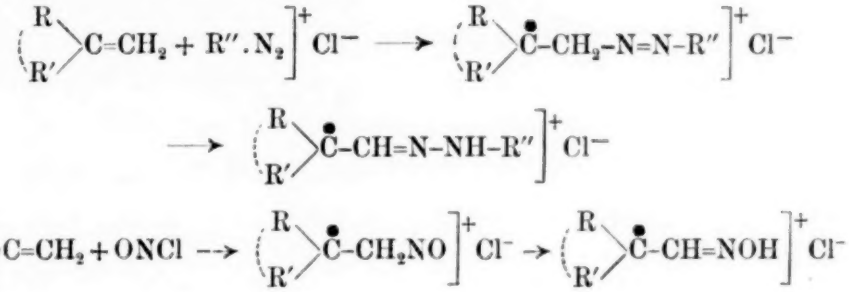


In manchen Fällen können die Carbeniumsalze eine tautomere Umlagerung erfahren, und zwar dann, wenn der Rest A eine Stelle enthält, welche leicht Protonen anzulagern vermag.

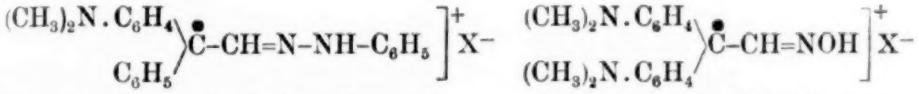
---

[1]) K. Dickhaus, Diss. Bonn 1938; R. Wizinger, unveröffentlicht.
[2]) J. Bulich, Diss. Bonn 1933.
[3]) R. Wizinger u. J. Fontaine, unveröffentlicht.
[4]) W. Josten, Diss. Bonn 1938.

Dies ist der Fall bei den Einwirkungsprodukten von Diazoniumsalzen und von Nitrosylchlorid oder von Natriumnitrit und Säure auf unsere Äthylene:



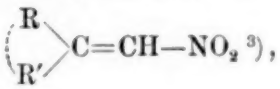
z. B.:

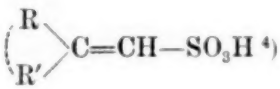


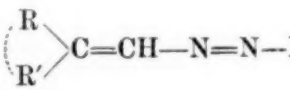
Perchlorat: Goldig grün glänzende Krystalle. Lösung blaugrün [1])

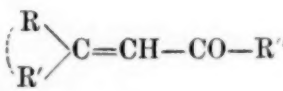
Perchlorat: Metallisch grün glänzende Nadeln. Lösung tiefgrün [2])

An den einseitig positivierten Äthylen lassen sich sämtliche Substitutionsreaktionen durchführen wie am Benzol, den Phenolen und Aminen. Daher ist nun eine ganze Reihe interessanter Körperklassen gut zugänglich geworden, wie z. B.

durch Nitrierung:  [3]),

durch Sulfurierung:  [4]),

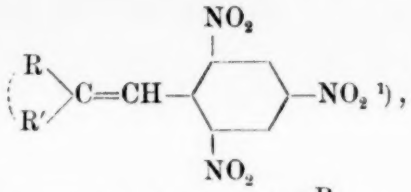
durch Azokuppelung:  [5]),

mit Säurechloriden:  [6]),

---

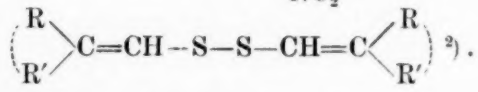
[1]) B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.
[2]) K. Messner, Diss. Bonn 1936.
[3]) J. Bulich, Diss. Bonn 1933; W. Josten, Diss. Bonn 1938.
[4]) H. Günther, Diss. Bonn 1937.
[5]) R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht; F.P. 769113, A.P. 2029647; B. Cyriax, Diss. Bonn 1935; K. Riemer, Diss. Bonn 1938.
[6]) M. Coenen, Diss. Bonn 1935.

mit Trinitrochlorbenzol:



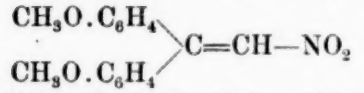
[1]),

mit S_2Cl_2:

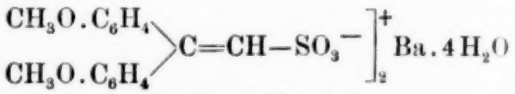


[2]).

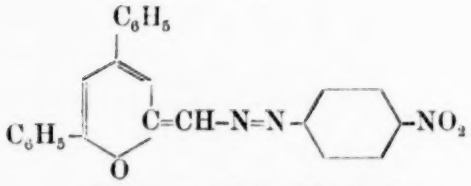
Von der großen Zahl neu hergestellter Verbindungen seien nur einige wenige angeführt:



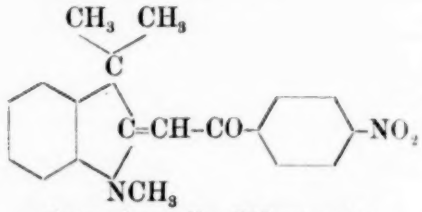
Gelbe Krystalle, Schmp. 103,5°



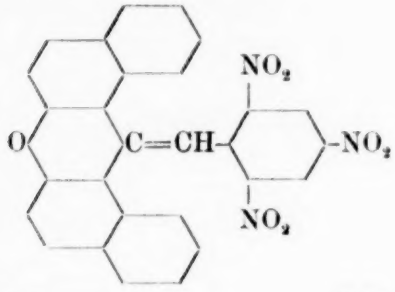
Farblose Krystalle



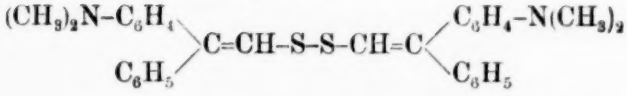
Schwarzviolette Krystalle, Benzollösung violettrot



Intensiv gelb, Schmp. 192°



Dunkelrote Krystalle, Zersp. 265°



Farblose Krystalle, Schmp. 91—92°

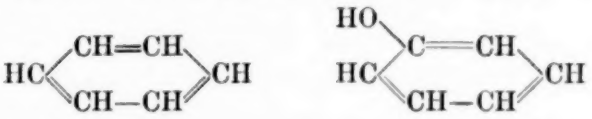
Aus dem Gesagten geht hervor, daß Äthylene, welche einseitig mäßig stark positiviert sind, oder allgemeiner ausgedrückt, daß Äthylene mit mäßig starker Protonenaffinität ausgesprochenen aromatischen Charakter besitzen. Der aromatische Charakter ist also nicht an die ringförmige Struktur gebunden, wie sie beim Benzol vorliegt. Es ist vielmehr so, daß das

[1]) M. Coenen, Diss. Bonn 1935; R. Wizinger u. M. Coenen, J. prakt. Chem. **153**, 127 (1939).

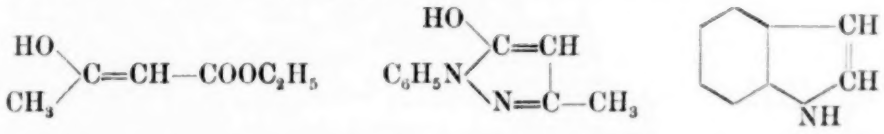
[2]) H. Debrus, Diss. Bonn 1938.

Benzol, die Phenole und die aromatischen Amine nur eine Unterabteilung der mäßig stark positivierten Äthylenderivate bilden. Freilich ist diese Unterabteilung wegen der großen Zahl der verhältnismäßig bequem zugänglichen Derivate von mannigfacher Anwendbarkeit besonders wichtig.

Im Benzol erfolgt die schwache Positivierung durch das amphotere Auxochrom –CH=CH–, im Phenol durch das amphotere Auxochrom und das positivierende Auxochrom –OH:

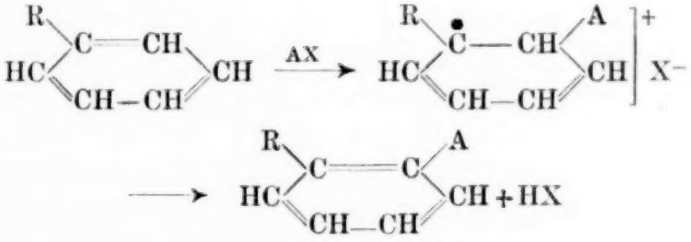


Nicht der Benzolreihe angehörende Verbindungen mit aromatischem Charakter sind z. B. die Enolform des Acetessigesters, das Phenylmethylpyrazolon und das Indol:



Im Acetessigester wird die Positivierung hervorgerufen durch HO– und CH_3–, im Phenylmethylpyrazolon durch HO– und die ringschließende Gruppe –N.C_6H_5–, im Indol wiederum durch eine ringschließende Phenylaminogruppe[1]).

Im Benzol und seinen Derivaten verläuft die Substitution ganz entsprechend wie bei den nichtcyclischen einseitig positivierten Äthylenderivaten nach folgendem Schema (für die Orthosubstitution):



Bei den einfachen Benzolderivaten fallen die ionoiden Zwischenprodukte wegen ihrer Kurzlebigkeit und geringen

[1]) Auf die Wirkung der Carbonylgruppe im Acetessigester und der Azomethingruppe im Phenylmethylpyrazolon (Herabsetzung der Protonenaffinität) soll hier nicht eingegangen werden.

Farbtiefe meist nicht auf. Bei geeignet zusammengesetzten Derivaten jedoch sind sie deutlich zu beobachten [1]).

Schon 1925 hatte Meerwein die Anschauung vertreten, daß die Substitution beim Benzol über ein nichtionoid-ionoides Zwischenprodukt verlaufen müsse [2]). Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist nunmehr erbracht. Das Auftreten einer ionoiden Zwischenstufe ist für das Eintreten der Substitution deshalb unerläßlich, weil wie oben (S. 8) gezeigt wurde, erst unter dem Einfluß des Carbenium-C-Atoms der Wasserstoff am Nachbaratom beweglich wird.

Das mit der Konstitution von Cyclohexatrienen auf den ersten Blick unvereinbare gesättigte Verhalten des Benzols und seiner Derivate hängt mit der Tatsache zusammen, daß es zwei Möglichkeiten der gleich spannungsfreien, d. h. besonders energiearmen und beständigen Anordnnng von Kohlenstoffatomen gibt: einmal die räumliche Anordnung in den Ecken eines symmetrischen Tetraeders, wie sie im Diamanten und in Methanderivaten mit vier gleichen Liganden vorliegt — hier umschließen drei C-Atome spannungsfrei einen Winkel von 109°, 28′ —, sodann die ebene Anordnung in den Ecken regulärer Sechsecke, wie sie im Graphit, im Benzol und in symmetrischen Carbeniumionen vorliegt, wo sich am C-Atom nur drei Liganden befinden; hier umschließen drei C-Atome spannungsfrei einen Winkel von 120°. Diamant und Graphit haben praktisch die gleiche Verbrennungswärme. [3])

Der ungesättigte Charakter des Cyclooctatetraens erklärt sich daher, daß der Winkel des ebenen Achtecks 135° beträgt, also nicht spannungsfrei sein kann. Durch Übergang in nicht ebene gesättigte Derivate weicht dieses System bei Additionsreaktionen diesem Zwangszustand aus.

Wie nun schon mehrfach betont, hat die Positivierung des α-C-Atoms eines Äthylens erhöhte Protonenaffinität des β-C-Atoms zur Folge. Infolgedessen muß ein sehr stark positiviertes Äthylen im wesentlichen alle Reaktionen zeigen, wie

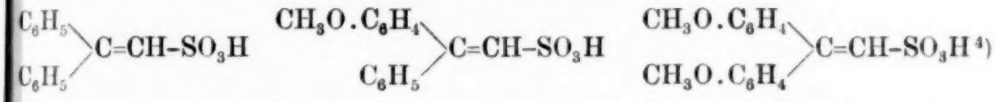
[1]) Z. B. beim Trianisylbenzol. Vgl. hierzu P. Pfeiffer u. R. Wizinger, a. a. O.

[2]) H. Meerwein, Angew. Chem. 38, 816 (1925).

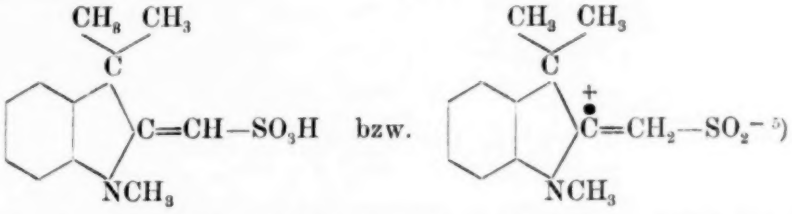
[3]) Über die Ursache von Farbe und Leitfähigkeit des Graphits vgl. Organ. Farbstoffe, S. 35 u. LX.

andere Gruppen mit starker Protonenaffinität[1]), d. h. wie die Anionen HO^-, NC^-, SO_3^-, ferner wie NH_3 und OH_2, d. h. es muß sich an Ansolvosäuren[2]), also an SO_3, SO_2, sogar an CO_2, ferner an Metall- und Metalloidhalogenide, wie $SnCl_4$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ usw. addieren können, schließlich muß es sogar wie Ammoniak oder Wasser zur Komplexsalzbildung befähigt werden. Dies ist in der Tat der Fall.

Beim Behandeln mit dem Additionsprodukt von SO_3 an Pyridin[3]), also bei Abwesenheit von freier Schwefelsäure läßt sich SO_3 leicht an einseitig positivierte Äthylene anlagern, wobei Sulfosäuren entstehen, z. B.:



Die Anlagerung von SO_2 gelingt erst bei starker Positivierung. So bildet das Trimethylmethylenindolin mit SO_2 eine Sulfinsäure:



Auch mit $SnCl_4$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ und anderen Halogeniden wurden Additionsprodukte beobachtet. Die Additionsprodukte an Diaryläthylene sind tieffarbig, denn wie bei der Anlagerung von Protonen findet auch hier eine Polarisierung der Äthylenbindung statt:

Erwähnt sei das Additionsprodukt von Aluminiumbromid an Methylendinaphthoxanthen (auch das entsprechende Chlorid und Jodid wurde gefaßt):

---

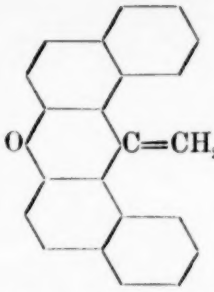
[1]) Vgl. auch R. Wizinger u. M. Coenen, a. a. O.

[2]) H. Meerwein, Ann. Chem. **455**, 227 (1927).

[3]) P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1166, 1976 (1926); **64**, 1502 (1931).

[4]) H. Günther, Diss. Bonn 1937.

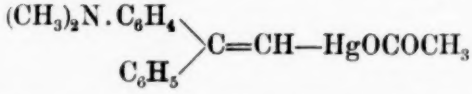
[5]) St. Krämer, Diss. Bonn 1938.



gelbrote Nadeln[1])

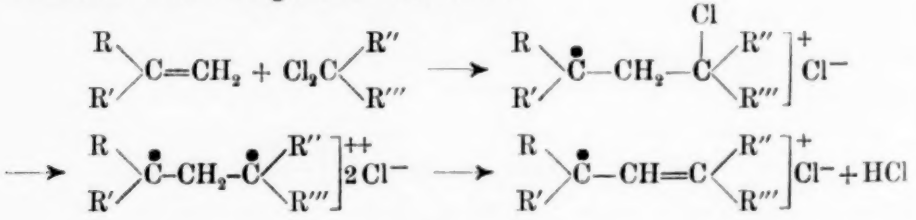
Im Hinblick auf den Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion ist diese Verbindung deshalb interessant, weil sie sich mit Benzoylchlorid nicht umsetzt.

In manchen Fällen bilden sich auch Substitutionsprodukte z. B. aus Merkuriacetat und Dimethylaminodiphenyläthylen:



farblose Krystalle, Schmp. 168°[2])

Außer zu den mannigfachsten Substitutionsreaktionen sind die einseitig positivierten Äthylene auch noch zu einer ganzen Reihe von Kondensationsreaktionen befähigt, z. B. mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel. Bei Abwesenheit von Säure kondensieren die Äthylene um so glatter, je stärker positiviert sie sind. Dies rührt daher, daß die erste Stufe der Kondensation in gleicher Weise verläuft wie die Addition von HX oder AX, z. B. bei einem Ketodichlorid nach folgendem Schema:

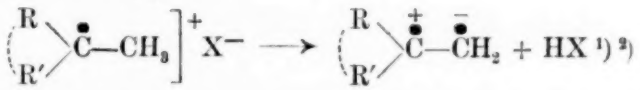


Sehr stark positivierte Äthylene, die mit Säuren beständige Methylcarbeniumsalze bilden, kondensieren in saurer Lösung nur schwierig oder gar nicht. Es ist eben das freie Äthylen und nicht das Methylcarbeniumsalz, das die Kondensation eingeht. Schwach und mäßig stark positivierte Äthylene kondensieren in saurer Lösung ganz wesentlich besser als bei

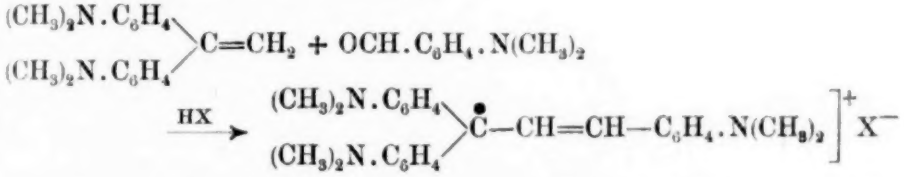
[1]) M. Coenen, Diss. Bonn 1935.
[2]) St. Kraemer, Diss. Bonn 1938.

Abwesenheit von Säure. Wohl ist in einer derartigen sauren Lösung entsprechend dem wiederholt erwähnten Gleichgewicht

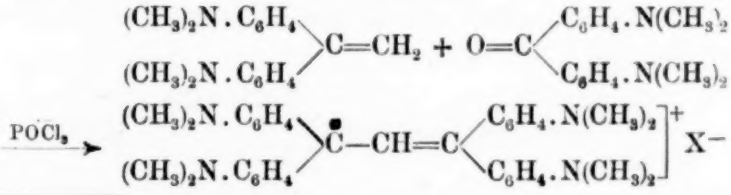
stets etwas freies Äthylen vorhanden, auf jeden Fall ist aber in der sauren Lösung weniger Äthylen vorhanden als bei Abwesenheit von Säure. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit bei Anwesenheit von Säure ist vielmehr so zu erklären, daß bei der Abspaltung des Protons aus dem Methylcarbeniumion im ersten Augenblick, wenn auch nur für außerordentlich kurze Zeit, das Äthylen in stark polarisierter und damit besonders reaktionsfähiger Form vorliegt:



Durch diese Kondensationsreaktionen ist eine große Zahl neuartiger Methinfarbstoffe zugänglich geworden[3]). So bilden sich aus Diaryläthylenen und aromatischen Aldehyden Triarylmonovinylen-carbeniumsalze, z. B.:



Durch Kondensation mit aromatischen Ketonen werden Tetraaryl-monovinylen-carbeniumsalze erhalten, z. B.:

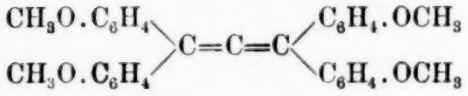


[1] Vgl. hierzu A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935 u. B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.

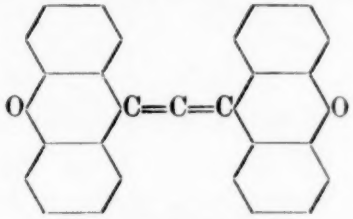
[2]) Vgl. die Beobachtungen von O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. A. Diebold bei der Dimerisation von Äthylenen in saurer Lösung, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 205 (1938).

[3]) R. Wizinger, DRP. 639910 (angemeldet am 23. November 1930); derselbe, Angew. Chem. **52**, 383 (1939); R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht; A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; A. Renckhoff, Diss. Bonn 1937.

Durch Abspaltung von HX lassen sich aus diesen Farbsalzen die verschiedensten Tri- und Tetraarylallene darstellen, z. B.:

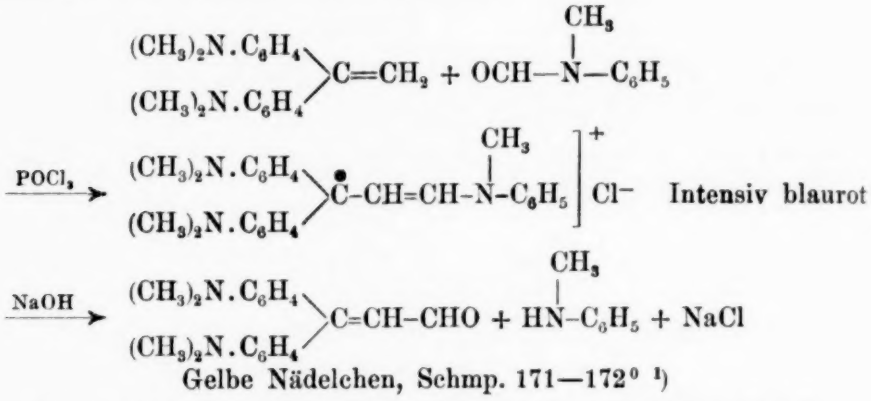


Schmp. 127°



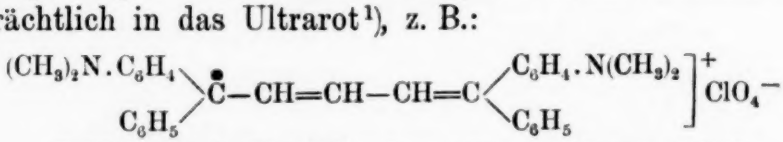
Schmp. 255—256°

Mit Hilfe der Aldehydsynthese nach Vilsmeyer (Kondensation mit Formylmethylanilin und anschließende Hydrolyse) lassen sich aus den Diaryläthylenen und aus anderen einseitig positivierten Äthylenen Diarylacroleine und andere neue ungesättigte Aldehyde aufbauen, z. B.:

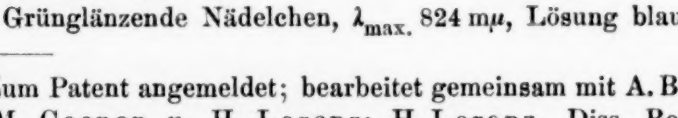


Gelbe Nädelchen, Schmp. 171—172° [1])

Durch Kondensation dieser Aldehyde mit Diaryläthylenen sind die bisher unbekannten Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze zugänglich geworden. Ihre Absorption reicht vielfach schon beträchtlich in das Ultrarot[1]), z. B.:



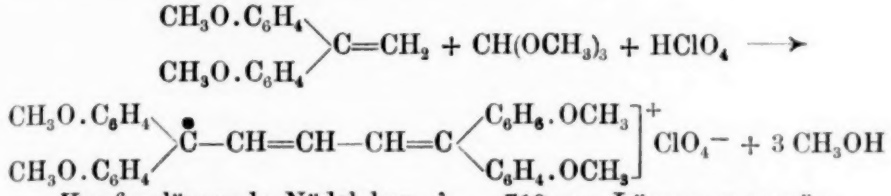
Goldglänzende Krystalle, $\lambda_{max.}$ 876 mμ, Lösung violett



Grünglänzende Nädelchen, $\lambda_{max.}$ 824 mμ, Lösung blau

[1]) Zum Patent angemeldet; bearbeitet gemeinsam mit A. Bellefontaine, M. Coenen u. H. Lorenz; H. Lorenz, Diss. Bonn 1939; R. Wizinger, Angew. Chem. **52**, 383 (1939).

Die symmetrischen Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze sind auch zugänglich durch Kondensation von 2 Mol Diaryläthylen mit Orthoameisensäureester, z. B.:

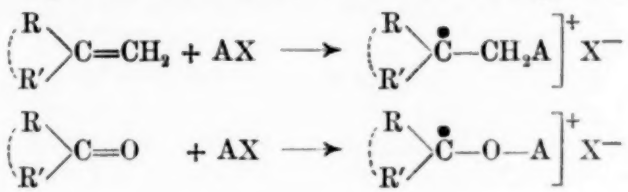


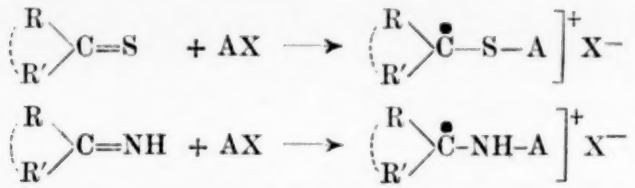
Kupferglänzende Nädelchen, $\lambda_{max.}$ 710 mμ, Lösung graugrün

Mit diesen Beispielen von Kondensationsreaktionen ist aber nur ein kleiner Teil der Möglichkeiten angegeben.

Die experimentellen Tatsachen, über welche hier zusammenfassend berichtet wurde, zeigten immer wieder, daß mit steigender Positivierung des α-C-Atoms eines Äthylens auch die Protonenaffinität des β-C-Atoms steigt, und daß damit auch zunimmt die Fähigkeit zur nichtionoid-ionoiden Addition im Sinne des Formelbildes:

Wenn nun die Positivierung des α-C-Atoms die Hauptursache der Protonenaffinität des β-C-Atoms ist, so erscheint es denkbar, daß beim Ersatz der Gruppe $=CH_2$ durch eine andere Gruppe mit Doppelbindung bei hinreichend starker Positivierung des α-C-Atoms schließlich auch die Protonenaffinität dieser Gruppe so weit gesteigert werden kann, daß wie bei den Äthylenen HX und AX nichtionoid-ionoid addiert werden können. Es wird also die Hypothese ausgesprochen, daß Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Carbonsäureester, Lactone, Säureamide), Thiocarbonylverbindungen (Thioaldehyde, Thioketone, Thioamide, Derivate von Thiocarbonsäuren), Imide (Aldimide, Ketimide, Amidine, Imidoäther u. a. m.), sofern nur das α-C-Atom hinreichend positiviert ist, genau wie einseitig positivierte Äthylene AX nichtionoid-ionoid anzulagern vermögen:





Es liegt auf der Hand, daß die Additionsfähigkeit weitgehend von der Natur des β-Atoms beeinflußt wird, aber es wird die Hypothese ausgesprochen, daß es grundsätzlich möglich sein muß, Ketone, Thioketone, Ketimide usw. schließlich dazu zu zwingen, daß sie wie einseitig positivierte Äthylene Halogene, Nitrosylchlorid, Säurechloride, Tetranitromethan, Trinitrochlorbenzol, Diazoniumsalze, Halogenalkyle, ferner SO_3, SO_2, Metall- und Metalloidhalogenide, sowie geeignete Metallsalze u. a. m. addieren.

Beim Studium der Literatur ergab sich, daß eine überraschend große Zahl derartiger Additionsprodukte schon beschrieben sind. Bereits mit den vorhandenen Material ist es möglich, für die allermeisten der hier aufgestellten Forderungen Beispiele zu erbringen. Diese ionoiden Verbindungen sind jedoch in ganz anderem Zusammenhang aufgebaut worden; in der Regel wurden sie als Ammonium-, Imonium-, Oxonium- und Sulfoniumsalze aufgefaßt, so daß der Blick auf die großen Zusammenhänge unmöglich war. Eine wirklich umfassende Bearbeitung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus unterblieb daher[1]).

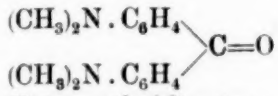
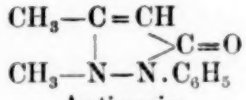
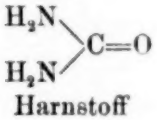
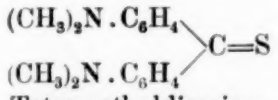
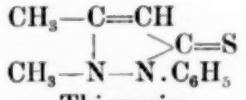
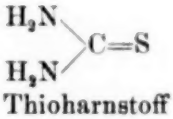
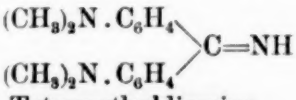
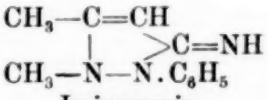
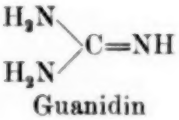
Es würde an dieser Stelle zu weit führen und ergäbe eine allzu erdrückende und beim gegenwärtigen Stand der Dinge noch ungleichmäßige Zusammenstellung von Beispielen aus den verschiedenartigsten Körperklassen, sollte jede der vorgesehenen Möglichkeiten mit Beispielen belegt, bzw. auf die sich neu erschließenden Arbeitsgebiete hingewiesen werden. Das Wesentliche ist, daß nunmehr Bildungsweise, Konstitution und Verhalten großer Körperklassen verständlich geworden sind, und daß sich neue Arbeitshypothesen ergeben.

Die Berechtigung der dargelegten Anschauungen sei nur dargetan durch eine knappe vergleichende Schilderung von drei

---

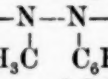
[1]) An dieser Stelle sei jedoch nachdrücklichst hingewiesen auf eine äußerst interessante Arbeit von W. Madelung, J. prakt. Chem. [2] 114, 1 ff. (1926), über die Konstitution der Additionsprodukte von Säuren und Halogenalkylen an Ketone, Thioketone, Ketimide und Schiffsche Basen.

kleinen Gruppen analog gebauter Verbindungen. Das Tatsachenmaterial ist zum großen Teil der Literatur entnommen (unter Anwendung der neuen Konstitutionsformeln), zum Teil aber auch neu geschaffen [1]). Folgende drei Gruppen von Verbindungen sollen verglichen werden:

I	II	III
		
Tetramethyldiaminobenzophenon	Antipyrin	Harnstoff
		
Tetramethyldiaminothiobenzophenon	Thiopyrin	Thioharnstoff
		
Tetramethyldiaminobenzophenonimid	Iminopyrin	Guanidin

In jeder dieser drei Gruppen haben wir je drei analoge Verbindungen vor uns mit den ungesättigten Systemen $>C=O$, $>C=S$, $>C=NH$. In den untereinander stehenden Verbindungen ist das C-Atom stets gleich stark positiviert; die Unterschiede im Verhalten sind also zurückzuführen auf das verschiedenartige Additionsvermögen von $=O$, $=S$, $=NH$. In den nebeneinander stehenden Verbindungen ist daß β-Atom gleich, verschieden aber ist die Positivierung des C-Atoms.

In den Verbindungen der Gruppe I ist das C-Atom verbunden mit zwei Dimethylanalinresten. Die Dimethylaminogruppe ist ein stark positivierendes Auxochrom, doch wird dieser Einfluß durch die Benzolkerne nur zum Teil hindurchgeleitet; das C-Atom ist daher nur mäßig stark positiviert, nämlich so wie im Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

In den Verbindungen der Gruppe II befindet sich am C-Atom eine Vinylengruppe, also ein amphoteres Auxochrom, sowie der substituierte Hydrazinrest  , welcher ein stark positivierendes Auxochrom ist. Dieser wirkt sowohl unmittelbar

[1]) Gemeinsam mit M. Heilmann, Diss. Bonn 1937.

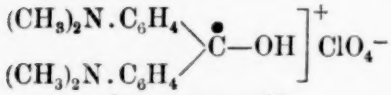
auf das C-Atom ein, als auch indirekt und auf diesem Wege geschwächt über die Vinylengruppe. In diesen Verbindungen ist die Positivierung schon wesentlich stärker als in jenen der Gruppe I.

Noch stärker aber ist die Positivierung bei der Gruppe III. Hier befinden sich zwei Aminogruppen unmittelbar am C-Atom; sie kommen daher voll zur Wirkung.

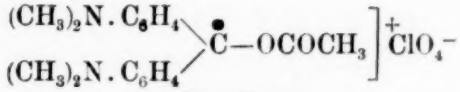
Sauerstoff verbindet sich bekanntlich leicht mit Wasserstoff und mit Metallen, schwierig aber mit Halogenen. Schwefel verbindet sich ebenfalls leicht mit Metallen, außerdem aber leicht mit Halogenen, mit Sauerstoff und mit Alkylgruppen, wie dies in der Bildung der Sulfoniumsalze zum Ausdruck kommt. Außerdem vereinigen sich S-Atome auch leicht mit sich selbst. Die Additionsfähigkeit des Amin- und Imin-Stickstoffes für Säuren, Halogenalkyle, Säurechloride und Säureanhydride, sowie seine Fähigkeit zur Komplexsalzbildung bedarf keiner näheren Erwähnung.

Die Fähigkeit zur nichtionoiden-ionoiden Addition wird also zunehmen in der Reihenfolge I, II, III, sowie in der Reihenfolge $>C=O$, $>C=S$, $>C=NH$.

Tetramethyldiaminobenzophenon (Michlers Keton) bildet außer den schon lange bekannten farblosen Ammoniumsalzen auch ein einsäuriges Salz, bei dem sich die Säure an die Carbonylgruppe addiert hat, wie W. Madelung 1926 zeigte[1]). Das Perchlorat A ist intensiv orangegelb und läßt sich leicht acetylieren zu dem intensiv blauen Salz B:



A) orangegelb



B) blau

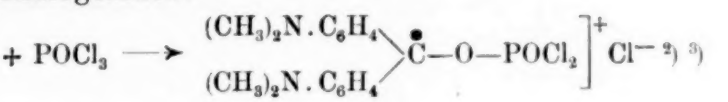
Die Addition von Metallsalzen an das Michlersche Keton ist noch weniger untersucht. Wie Vorversuche ergaben, ist es aber durchaus möglich, derartige Komplexe herzustellen. Sie sind orangegelb bis scharlach[2]). Ihre Farbe erklärt sich, wie bei allen Halochromieerscheinungen von Ketonen mit $SnCl_4$ usw., aus der Polarisierung der Carbonylgruppe und der damit verbundenen Entstehung des Carbeniumchromophors:

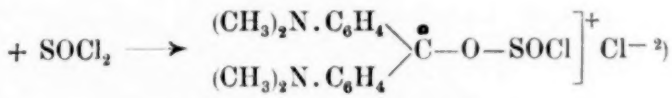
---

[1]) W. Madelung, a. a. O.

[2]) M. Heilmann, Diss.; vgl. auch L. Semper, Liebigs Ann. Chem. **381**, 264 (1911).

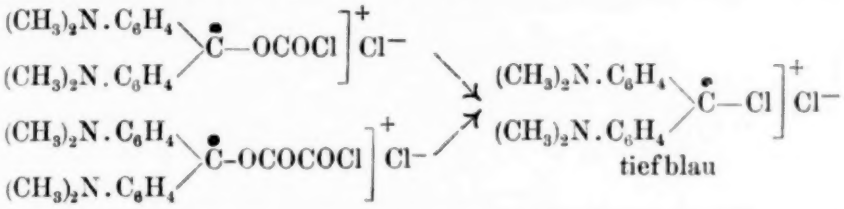
Besonders interessant sind einige Additionsprodukte von Metalloidhalogeniden:





Die erste Verbindung — dunkelblaue metallglänzende Kristalle — hat große praktische Bedeutung wegen ihres ausgezeichneten Kondensationsvermögens. Man beobachtet diese Verbindung (tiefblaue Lösungsfarbe) stets bei der Synthese des Krystallvioletts aus Michlerschem Keton und Dimethylanilin unter Anwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Auch die zweite Verbindung ist intensiv blau.

Ebenfalls mit Phosgen und Oxalylchlorid bilden sich tiefblaue nichtionoid-ionoide Additionsprodukte. Sie sind aber unbeständig und gehen unter Abspaltung von CO_2 bzw. CO_2 und CO in das ionoide Chlorid des Michlerschen Ketons über[4]):



Bei verschiedenen anderen Säurechloriden, desgleichen bei Halogenalkylen erfolgt die Addition ausschließlich an den Aminogruppen. Brom, nitrierende und nitrosierende Agenzien greifen an den Benzolringen an. Die Positivierung ist noch

---

[1]) R. Wizinger, Angew. Chem. **40**, 939 (1928); Organ. Farbstoffe S. 54ff. Die Farbe dieser Verbindungen ist wie bei allen Carbeniumsalzen um so tiefer, je länger die Kette konjugierter Doppelbindungen zwischen Carbenium-C-Atom und dem positivierenden Auxochrom ist. Hingewiesen sei auch auf die Zusammenstellung derartiger Verbindungen in P. Pfeiffers Molekülverbindungen; daselbst Angabe weiteren Schrifttums.

[2]) Vgl. Anm. 2, S. 24.

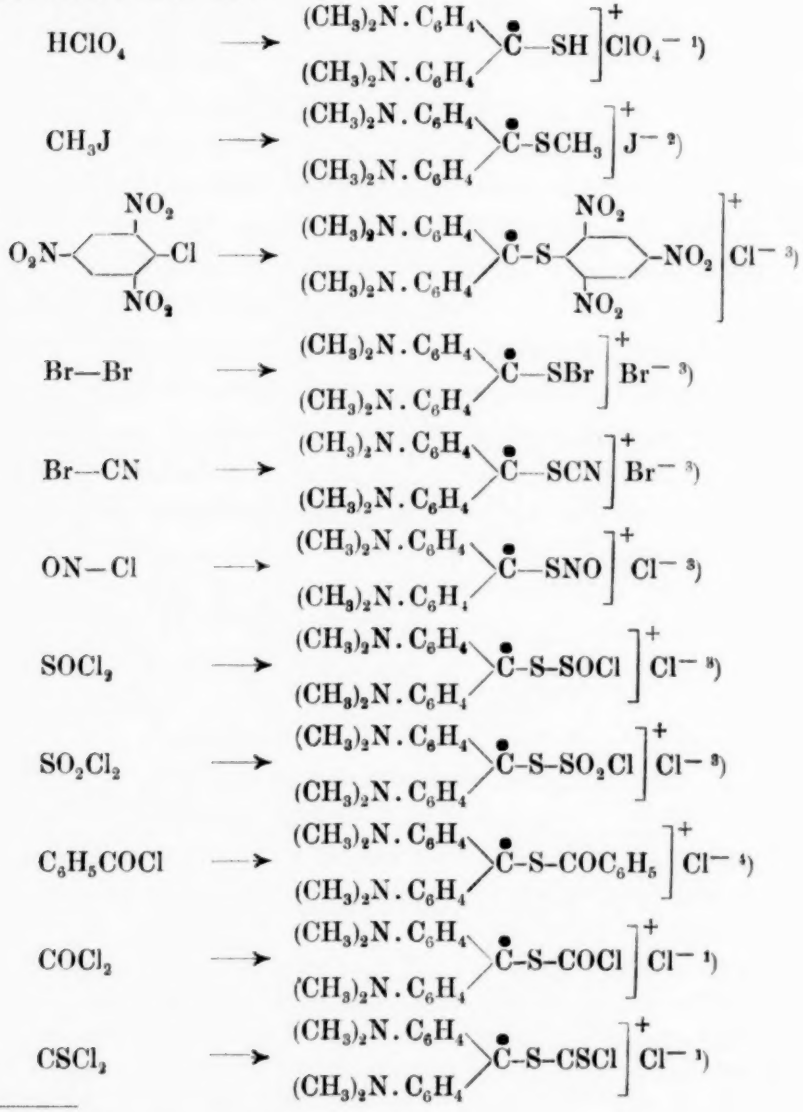
[3]) R. Wizinger u. E. Gern, unveröffentlicht.

[4]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3966 (1909).

nicht stark genug, um die Carbonylgruppe zum alleinigen Ort der Addition zu machen.

Beim Tetramethyldiaminothiobenzophenon ist infolge der größeren Additionsfähigkeit des S-Atoms das Bild schon viel einheitlicher. Hier gelingt es, mit Leichtigkeit die verschiedenartigsten Verbindungen AX nichtionoid-ionoid an die Gruppe $\rangle C{=}S$ anzulagern.

So bildet sich mit



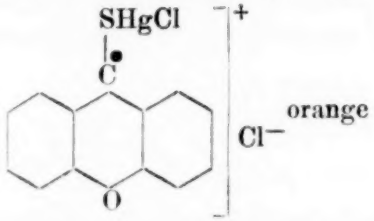
[1]) M. Heilmann, Diss.

[2]) O. Baither, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1734 (1887); vgl. auch W. Madelung, a. a. O.

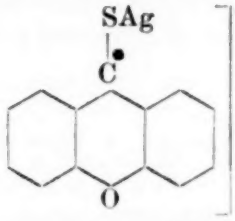
[3]) M. Heilmann, Diss. — [4]) O. Baither, Ber. **20**, 3293 (1887).

Mit Überchlorsäure oder mit Natriumperchlorat lassen sich diese Verbindungen — meist sogar in wäßriger Lösung — glatt in die entsprechenden Perchlorate überführen. Auch mit $SnCl_4$, $AlBr_3$, $HgCl_2$ bilden sich Additionsprodukte. Die angeführten Verbindungen sind sämtlich intensiv farbig, und zwar tiefviolettblau bis tief grün.

Hingewiesen sei hier noch auf die Additionsprodukte von Mercurichlorid und Silberperchlorat an Xanthion[1]):



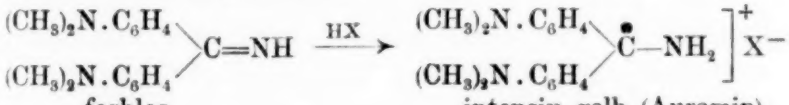
orange



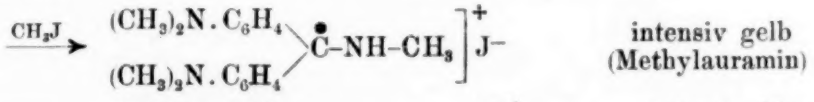
blutrot

An dieser Stelle könnte man auch anführen interessante Metallkomplexe aus Thiocumarin, Thiopyridonen u. a. positivierten Thiocarbonylverbindungen.

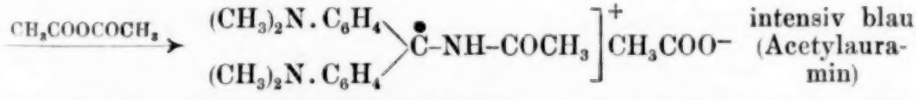
Beim Tetramethyldiaminobenzophenonimid haben wir — natürlich unter Berücksichtigung der typischen Eigenschaften des N-Atoms — das gleiche Bild. Das Additionsvermögen für Säuren, Säurechloride und Halogenalkyle ist noch stärker ausgeprägt; auch Säureanhydride, Pikrylchlorid und Dinitrochlorbenzol werden glatt addiert. Nur einige altbekannte Beispiele seien angeführt:



farblos — intensiv gelb (Auramin)



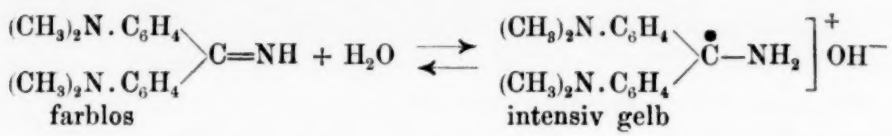
intensiv gelb (Methylauramin)



intensiv blau (Acetylauramin)

Schon die schwächsten Säuren werden addiert unter Bildung der bekannten Auraminsalze. A. Semper[2]) hat festgestellt, daß in wäßrig-alkoholischer Lösung sogar bis zu einem gewissen Gleichgewicht Wasser addiert wird unter Bildung des ionisierten Auraminhydroxyds:

[1]) A. Schönberg u. Th. Stolp, Ber. **63**, 3102 ff. (1930).
[2]) A. Semper, Liebigs Ann. Chem. **381**, 234 ff. (1911).



farblos — intensiv gelb

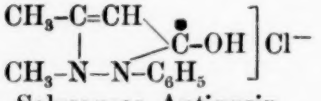
Dieses Ketimid hat also bereits den Charakter einer schwachen Ansolvobase.

Spaltet man aus den nichtionid-ionoiden Additionsprodukten Säure ab, so erhält man N-Substitutionsprodukte. Dies ist genau der gleiche Vorgang wie die Substitutionsreaktionen an den einseitig positivierten Äthylenen und bei der Benzolsubstitution:

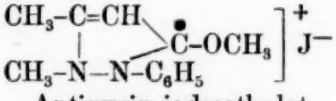
Die Fähigkeit des Tetramethyldiaminobenzophenonimids zur Komplexsalzbildung ist noch wenig untersucht; $SnCl_4$, $AlBr_3$, $HgCl_2$ werden addiert[1]).

Die beim Tetramethyldiaminobenzophenon und seinen Analogen festgestellte Fähigkeit zur nichtionoid-ionoiden Addition tritt in der Gruppe II (Antipyrin-Thiopyrin-Iminopyrin) noch viel klarer in Erscheinung. Die Additionsprodukte sind hier noch viel beständiger. Eine sehr große Zahl ist schon seit Jahrzehnten bekannt, aber die übliche Formulierung als Ammoniumsalze verschleierte auch hier die klare Erkenntnis der Zusammenhänge. Die Verbindungen fanden als mehr oder weniger belanglose Ammoniumsalze keine besondere Beachtung.

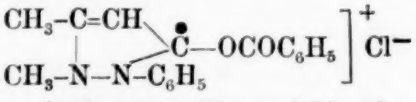
Das Antipyrin addiert Säuren, Halogenalkyl und Säurechloride glatt an der Carbonylgruppe:



Salzsaures Antipyrin



Antipyrin-jodmethylat



Antipyrin + Benzoylchlorid

Gegenüber dem Michlerschen Keton hat also eine bedeutende Steigerung der Additionsfähigkeit stattgefunden. Dies tritt noch deutlicher in Erscheinung in der beträchtlichen Nei-

[1]) M. Heilmann, Diss.

gung zur Bildung von Komplexsalzen. M. C. Schuyten[1]) beschrieb folgende Anlagerungsverbindungen:

3 Antipyrin, $FeCl_3$	2 Antipyrin, $CuCl_2$
orangegelbes Pulver	rubinrote Nadeln

Einlagerungsverbindungen sind in großer Zahl bekannt. Besonders hingewiesen sei auf die Perchlorate der Hexa-antipyrin-komplexe zwei- und dreiwertiger Metalle:

$$[Me^{II}(Antipyrin)_6](ClO_4)_2 \quad \text{und} \quad [Me^{III}(Antipyrin)_6](ClO_4)_3$$

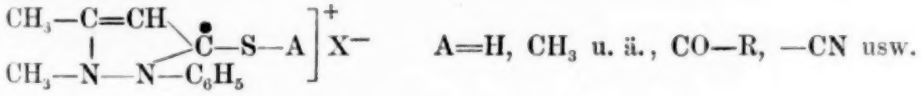
Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Fe, Co, Ni

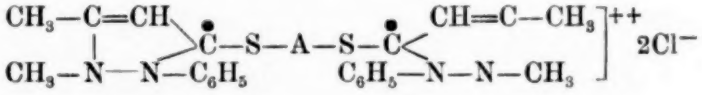
Me^{III} = Al, La, Ce, Nd, Pd, Y

Nach E. Wilke-Dörfurt können einzelne seltene Erden mit Hilfe dieser Komplexe getrennt werden[2]).

Mit Brom, Rhodan, Salpetersäure, Nitrit und Säure reagiert das Antipyrin unter Bildung von Substitutionsprodukten (in 4-Stellung) an der Kohlenstoffdoppelbindung. Diese ist einseitig positiviert und daher zur Substitution befähigt.

Beim Thiopyrin tritt diese letztere Reaktionsweise völlig in den Hintergrund. Noch mehr als beim Tetramethyldiaminothiobenzophenon ist hier die Thiocarbonylgruppe die Anlagerungsstelle für AX. Thiopyrin lagert noch leichter als Antipyrin Halogenalkyle, Dimethylsulfat und Säurechloride an[3]). Wir erhielten auch die Additionsprodukte mit Bromcyan, Phosgen, Thiophosgen und Thionylchlorid[4]). Diese Produkte besitzen die allgemeine Konstitution:



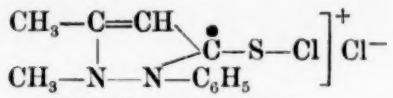


A = $-CH_2-$, $-CO-$, $-CS-$, $-SO-$ usw.

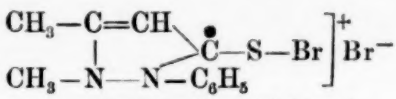
Besonders beachtenswert sind die Additionsprodukte mit Chlor und Brom:

---

[1]) M. C. Schuyten, C. **1897**, II, 614; **1899**, II, 37; **1901**, II, 1362.
[2]) E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 129 (1928).
[3]) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **320**, 1 ff. (1901).
[4]) M. Heilmann, Diss.



goldgelbe Krystalle [1])

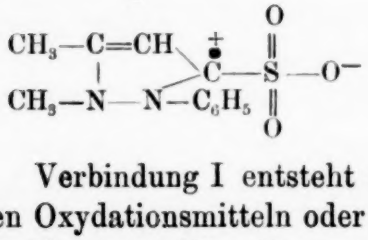


orangegelbes Pulver [1])

Bezeichnend für die Fähigkeit zur Komplexbildung ist die Eigenschaft des Thiopyrins AgCl, AgBr und auch AgJ glatt aufzulösen, und zwar werden zur Lösung eines Mols Silberhalogenid 2 Mol Thiopyrin benötigt [2]).

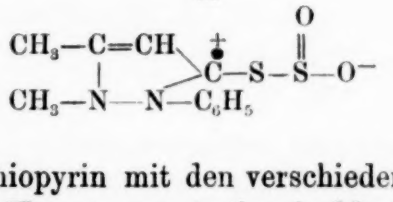
Interessant sind außerdem zwei von A. Michaelis hergestellte Verbindungen, denen wir heute folgende Konstitution zuerteilen:

I



und

II



Verbindung I entsteht aus Thiopyrin mit den verschiedensten Oxydationsmitteln oder durch Umsatz von Antipyrinchlorid mit Natriumsulfit. Gegen Alkali ist dieser Körper durchaus beständig. Er ist aufzufassen als besonders interessanter Typ eines Dipols; es ist ein inneres Carboniumsulfonat. Verbindung II entsteht aus Thiopyrin und SO_2 als gelber krystalliner Niederschlag. Sie ist ebenfalls ein Dipol.

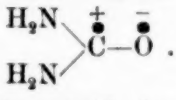
War im Tetramethyldiaminobenzophenonimid der Charakter einer Ansolvobase schon schwach angedeutet, so ist er im Iminopyrin ganz ausgeprägt entwickelt. Das Iminopyrin bildet bei 63° schmelzende Krystalle, die aber bereits an der Luft Wasser anziehen unter Bildung eines alkalisch reagierenden ionisierten Hydroxyds:

In benzolischer Lösung addiert das freie Iminopyrin dementsprechend außerordentlich leicht Halogenalkyl, Säurechloride und Chlorkohlensäureester [3]). Aus diesen nichtionoid-ionoiden Additionsprodukten lassen sich mit Alkali Substitutionsprodukte erhalten. Die eingehendere Untersuchung des Iminopyrins

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 29. — [2]) M. Heilmann, Diss.
[3]) F. Stolz, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3279 (1903).

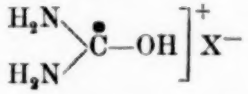
steht noch aus, aber das bereits vorliegende Tatsachenmaterial zeigt, daß die Gruppe =NH im Iminopyrin durch die starke Positivierung des C-Atoms ein außerordentlich starker Protonenacceptor geworden ist. Einseitig positivierte Systeme, die sogar Wasser nichtionoid-ionoid addieren können, vermögen dies auch mit nahezu allen Stoffen AX und müssen gute Komplexbildner sein.

Wie bereits oben betont, muß in der Reihe Harnstoff-Thioharnstoff-Guanidin (Gruppe III) die Fähigkeit zur nichtionoid-ionoiden Addition noch stärker entwickelt sein als bei der soeben besprochenen Gruppe Antipyrin–Thiopyrin–Iminopyrin. Die beiden unmittelbar am C-Atom befindlichen Aminogruppen bewirken, daß das C-Atom außerordentlich leicht in den ioniden Zustand übergehen, d. h. außerordentlich leicht ein Elektron abgeben kann.

Dies hat zur Folge, daß die Carbonylgruppe des Harnstoffs schon sehr stark polarisiert ist. Harnstoff hat nahezu den Charakter eines Zwitterions:  .

Dementsprechend ist Harnstoff in Äther, Benzol u. a. Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante schwer löslich, leicht löslich dagegen in Wasser; sein Schmelzpunkt (133°) liegt verhältnismäßig hoch.

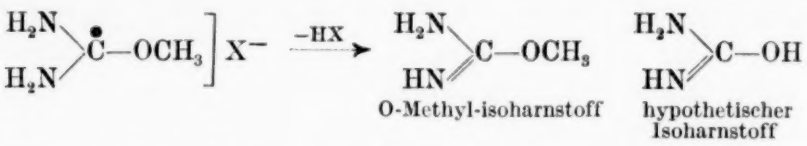
Durch die starke Positivierung des C-Atoms hat das O-Atom ein sehr großes Additionsvermögen für Protonen und andere elektronenarme Reste. So erscheint es geradezu selbstverständlich, daß Harnstoff einsäurige Salze folgender Konstitution bildet:



Diese Tatsache war vielfach als höchst auffällig und eigentlich regelwidrig empfunden worden und hatte zu komplizierten Betrachtungen über die Konstitution des Harnstoffs und seiner Salze Anlaß gegeben.

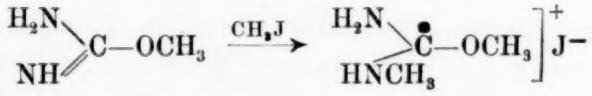
Halogenalkyle werden ebenfalls glatt addiert, naturgemäß in gleicher Weise wie HX:

Das Säureabspaltungsprodukt leitet sich von einer tautomeren Form des Harnstoffs, dem sog. Isoharnstoff, ab:

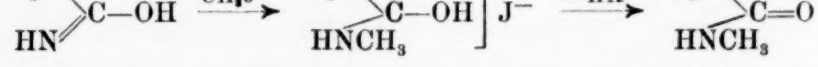


Es wurde deshalb verschiedentlich die Hypothese ausgesprochen, daß Harnstoff die Konstitution der Isoform besitzen könne.

In den O-Alkyl-isoharnstoffen ist nicht der Sauerstoff, sondern der Iminstickstoff die am stärksten additionsfähige Stelle. Der Sauerstoff trägt hier bereits zwei Liganden und ist daher wesentlich gesättigter als in der gewöhnlichen Harnstofform. Dagegen ist der Imidstickstoff sehr additionsfähig, weil das C-Atom durch eine Aminogruppe und eine Alkoxygruppe sehr stark positiviert ist, und außerdem ein ungesättigtes Stickstoffatom ohnehin Säuren und Halogenalkyl ganz unvergleichlich leichter addiert als der Äthersauerstoff oder auch der Hydroxylsauerstoff. Infolgedessen addieren die O-Alkyl-isoharnstoffe Säuren und Halogenalkyle weit leichter als der Harnstoff; auch die allerschwächsten Säuren werden addiert. Die O-Alkyl-isoharnstoffe sind schon ausgesprochene Ansolvobasen, die mit Wasser ionisierte Hydroxyde geben. Bei diesen Reaktionen tritt die Alkolgruppe bzw. das Proton an den Imidstickstoff:



Isoharnstoff müßte entsprechend reagieren:



Bei der Säureabspaltung würde aber ein Derivat des normalen Harnstoffs entstehen.

Also: Gerade die Tatsache, daß Harnstoff mit Halogenalkylen O-Alkyl- und nicht N-Alkylderivate gibt, zeigt, daß er die normale und nicht die Isoform besitzt.

Entsprechend seinem ausgezeichneten Additionsvermögen für Säuren und Halogenalkyle ist Harnstoff ein sehr guter

Komplexbildner. Hier seien nur einige besonders anschauliche Beispiele erwähnt:

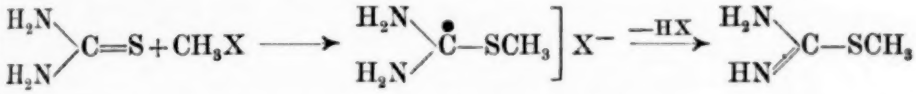
$[Ca(Harnstoff)_6]X_2$ $[Cr(Harnstoff)_6]X_3$ $[V(Harnstoff)_6]X_3$
$[Al(Harnstoff)_6]X_3$ $[Ti(Harnstoff)_6]X_3$ $[Fe(Harnstoff)_6]X_3$

Im Übrigen sei auf die Zusammenstellung in P. Pfeiffers „Molekülverbindungen" verwiesen.

Beim Thioharnstoff macht sich der Einfluß des Schwefels bemerkbar in einer noch höheren Mannigfaltigkeit der Additionsreaktionen als beim Harnstoff.

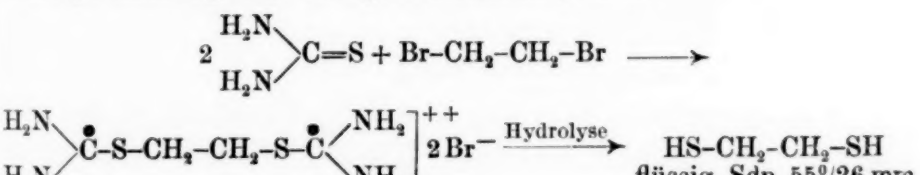
Auch der Thioharnstoff addiert Säuren, Alkylhalogenide, Dimethylsulfat, außerdem Methylnitrat, Halogencarbonsäureester und viele andere Halogenverbindungen an der Thiocarbonylgruppe. Er besitzt, wie Harnstoff, stark polare Natur und für seine Konstitution gilt das Gleiche wie beim Harnstoff: Die Isoform ist abzulehnen.

Die S-Alkylderivate der Isoform können aus den Halogenalkylaten durch Säureentzug dargestellt werden:



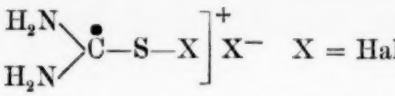
Sie sind sehr starke Ansolvobasen, die an der Luft rasch zerfließen. Ihre Darstellung bereitet schon Schwierigkeiten.

Die Addition von Halogenalkyl an Thioharnstoff geht schon so glatt vor sich, und die Alkylgruppen haften so sehr fest am Schwefel, daß die Hydrolyse dieser Additionsprodukte eine sehr bequeme und sehr allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Merkaptanen ist. H. Rheinboldt und H. J. Antweiler ist es neuerdings gelungen, nach diesem Verfahren auch zweiwertige Merkaptane zu synthesitieren[1]), z. B.:

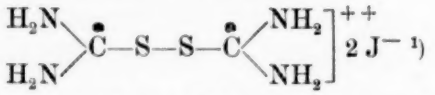


Interessant ist das Verhalten des Thioharnstoffs gegen Halogene. Verbindungen des Typus

[1]) H. J. Antweiler, Diss. Bonn 1935.

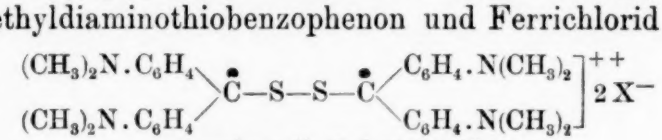


wie wir sie analog beim Thiopyrin und Tetramethyldiaminothiobenzophenon kennen lernten, sind noch nicht bekannt. Aus Thioharnstoff und Jod bildet sich unter disulfidischer Verknüpfung zweier Moleküle das Salz:



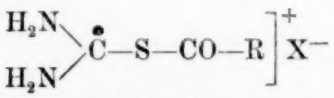
Die Bildungsweise dieses Salzes hat inzwischen analytische Bedeutung erlangt.

Ein analog gebautes Salz hat W. Madelung[2]) auch aus Tetramethyldiaminothiobenzophenon und Ferrichlorid erhalten:



wundervoll tief violettblau

Auf die zahlreichen Additionsprodukte von Säurechloriden braucht nicht näher eingegangen zu werden; sie besitzen sämtlich die Konstitution:



Mit Metallsalzen gibt Thioharnstoff außerordentlich zahlreiche Komplexsalze, die den Harnstoffkomplexen an die Seite zu stellen sind[3]). Besonders hervorgehoben seien nur die Komplexe mit Silbersalzen und mit Merkurichlorid. Silbernitrat bildet die Komplexe:

1 Thioharnstoff: 1 $AgNO_3$ und 3 Thioharnstoff: 1 $AgNO_3$

Die Komplexe mit Silberchlorid und Silberbromid haben dagegen die Zusammensetzung:

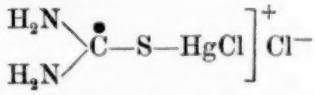
2 Thioharnstoff: 1 AgX

Thioharnstoff verhält sich also dem Thiopyrin weitgehend analog. Die Bildung derartiger Komplexe spielt in der Entwicklung von Farbenphotographien nach dem sog. Silberbleich-

---

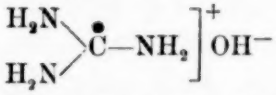
[1]) Alphonse Werner, J. chem. Soc. London 101, 2166.
[2]) W. Madelung, a. a. O.
[3]) Näheres vgl. P. Pfeiffer, Molekülverbindungen.

verfahren ein wichtige Rolle. Der Komplex 1 Thioharnstoff: 1 $HgCl_2$ dissoziiert in Lösung, wie Prafulla Chandra Ray feststellte[1]), in zwei Ionen, und zwar erreicht der Dissoziationsgrad denjenigen des Ammoniumchlorids. Das Salz besitzt somit zweifelsfrei die Konstitution:



Es liegt auf der Hand, daß das Guanidin, welches eine Imidogruppe in Nachbarschaft zu einem durch zwei Aminogruppen stark positivierten C-Atom besitzt, alle bisher betrachteten Systeme an Additionsfähigkeit übertreffen und alle überhaupt in Frage kommenden Additionsreaktionen zeigen muß. Es muß die verschiedenartigsten Komplexsalze von großer Beständigkeit geben. Da bereits Iminopyrin eine Ansolvobase ist, muß dies beim Guanidin erst recht der Fall sein.

Die Durchsicht der Literatur zeigte aber sehr bald, daß die mit Sicherheit zu erwartenden Additionsreaktionen überhaupt noch nicht beobachtet worden sind, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil noch niemand mit freiem Guanidin gearbeitet hat. Reines, freies Guanidin ist nämlich bis heute noch nicht bekannt! Guanidin ist tatsächlich eine derart additionsbegierige Ansolvobase, daß man dem Guanidinhydrat das Wasser noch nicht völlig entziehen konnte. W. Markwald und F. Struwe[2]) ließen Guanidinhydrat wochenlang i. V. über Phosphorpentoxyd stehen und erhielten so Substanzproben, die 92 bis 99,5-%ig waren. Sämtliche Umsetzungen, die bisher vermeintlich mit Guanidin durchgeführt worden sind, sind nicht mit diesem selbst, sondern mit seinem nichtionid-ioniden Wasseranlagerungsprodukt, dem Guanidoniumhydroxyd oder Triaminocarbebiumhydroxyd durchgeführt worden. Dieses Hydroxyd

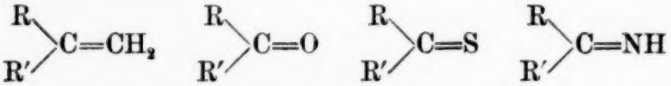


ist eine ebenso starke Base wie Kaliumhydroxyd; die Titrationskurven sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch[3]). Das Guanidin ist also tatsächlich das am stärksten nichtionoid-

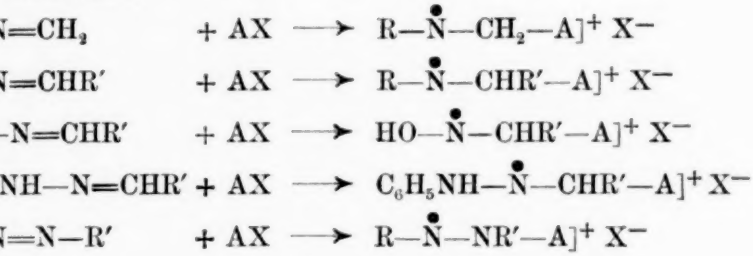
[1]) Prafulla Chandra Ray, J. chem. Soc. London, **115**, 552 (1919).
[2]) W. Markwald u. F. Struwe, Ber. dtsch. chem Ges. **55**, 457 (1922).
[3]) T. C. Davis u. R. C. Elderfield, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1500 (1932).

ionoid addierende System aus den besprochenen drei Gruppen von einseitig positivierten Verbindungen.

Das bisher geschilderte Tatsachenmaterial zeigt, daß bei den Systemen



mit steigender Positivierung des α–C-Atoms die Fähigkeit zur nichtionid-ioniden Addition zunimmt. Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen: Es ist vielleicht gar nicht nötig, daß das positivierte Atom ein C-Atom ist, denn das Wesentliche für die Additionsfähigkeit der β-Stellung ist doch die Positivierung der α-Stellung. Die Natur des Atoms in α-Stellung wird wohl einen quantitativen, aber keinen grundsätzlichen Einfluß haben. Vielleicht läßt sich also das positivierte α–C-Atom ersetzen durch ein anderes positiviertes Atom, vor allem durch ein positiviertes N-Atom. Analoge zu den Äthylenen wären dann die Schiffschen Basen, Oxime und Phenylhydrazone (positivierende Gruppen HO- bzw. C_6H_5-NH-). Analoge zu den Imiden wären die Azokörper, und Analoge zu den Carbonylverbindungen wären die Nitrosokörper. Folgende Reaktionsmöglichkeiten wären dann zu erwarten:

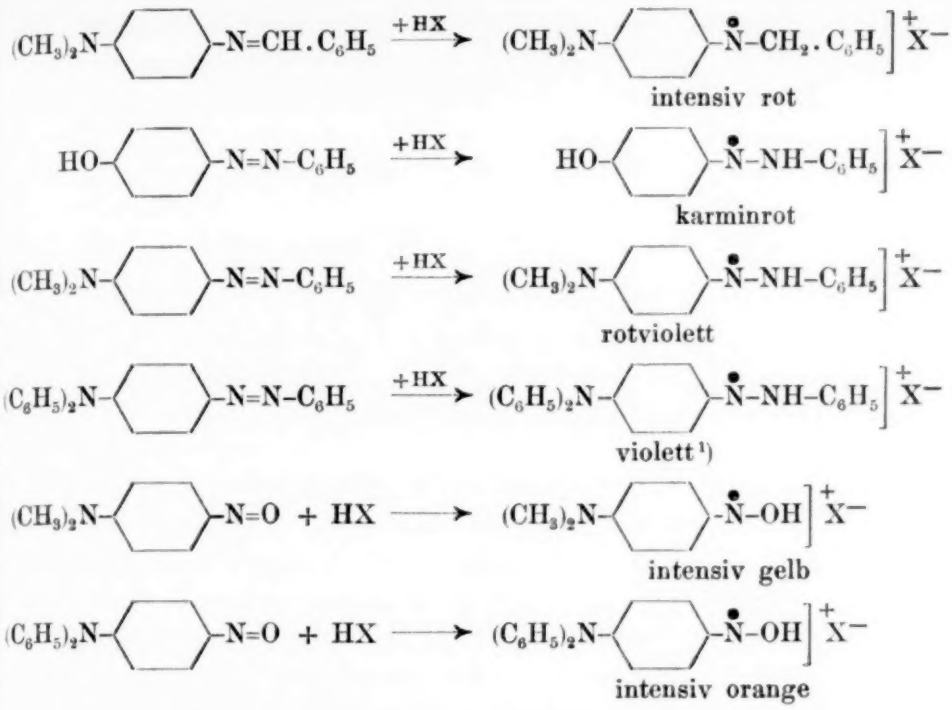


Die Zahl der Möglichkeiten ist mit dieser Zusammenstellung noch keineswegs erschöpft.

Die systematische Bearbeitung der sich neu ergebenden Problemstellungen steht noch aus. Im Schrifttum zerstreut findet sich aber eine große Zahl von Einzeltatsachen, die nun ihre Deutung finden. Hier seien nur einige Reaktionen angeführt.

Einseitig positivierte Schiffsche Basen, einseitig positivierte Azokörper, sowie positivierte Nitrosokörper addieren Säuren unter Bildung farbiger Azeniumsalze[1]):

[1]) Vgl. hierzu: Organ. Farbstoffe, Kapitel Halochromieerscheinungen.



Besonders hingewiesen sei auf die Tatsache, daß auch Diphenylaminoazobenzol und Nitrosotriphenylamin Säure addieren. Da Triphenylamin keine Ammoniumsalze mehr zu bilden vermag, kann die Säure sich nur an die Azo- bzw. Nitrosogruppe angelagert haben. Nitrosodimethylanilin addiert an der Nitrosogruppe auch Jodmethyl[2]) und Benzoylchlorid[3]) [4]).

In den einfachen Azokörpern und Nitrosokörpern ist die Fähigkeit zur Komplexsalzbildung nur schwach ausgeprägt; allerdings stehen genaue vergleichende Versuche noch aus. Wenn aber durch o-ständige Hydroxyl- oder Carboxylgruppen usw. die Möglichkeit zur Bildung innerer Komplexsalze gegeben wird, so entstehen Komplexe von zum Teil außerordentlicher Beständigkeit. Es sei nur erinnert an die Komplexe von Nitroso-β-naphthol und Dinitrosoresorzin, sowie an die hervorragend schöne Gruppe der Komplexe aus o,o'-Dioxyazofarbstoffen. Durch eine Reihe sehr interessanter Arbeiten

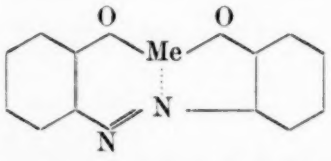
[1]) H. Corr, Diss. Bonn 1932.

[2]) L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 933 (1897).

[3]) P. Ehrlich u. G. Cohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1756 (1893).

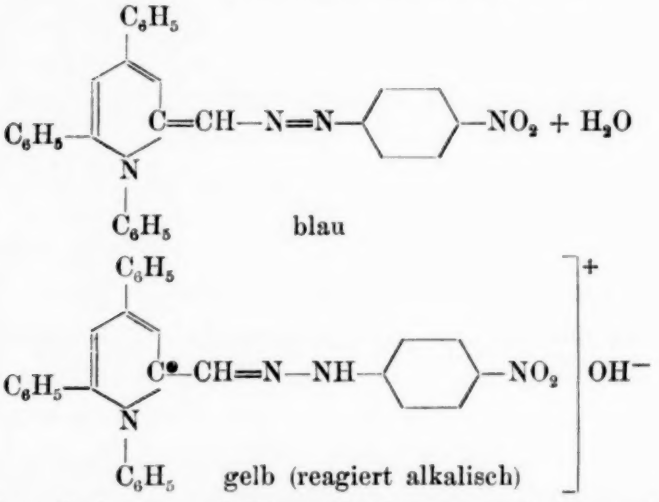
[4]) Auf die Frage, ob die Nitrosogruppe nicht unter Umständen auch am N-Atom addieren kann, soll hier nicht eingegangen werden.

P. Pfeiffers und seiner Schule aus neuester Zeit[1]) wurde festgestellt, daß diese Komplexe folgenden allgemeinen Aufbau besitzen:

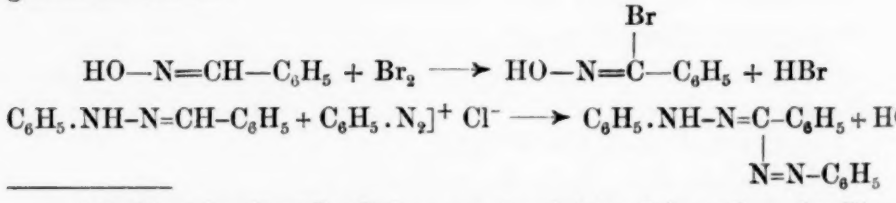


Die bei der Komplexbildung eintretende Polarisierung der Azogruppe bewirkt eine erhebliche Farbvertiefung.

Neuerdings erhielten wir auch Azokörper, die schon nahezu den Charakter von Ansolvobasen besitzen[2]), z. B.:



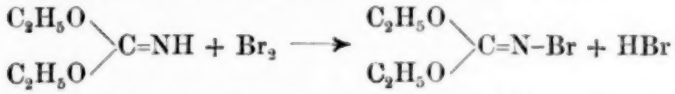
In den Oximen und Phenylhydrazonen haben wir vor uns Azomethine, deren N-Atom durch HO– bzw. C_6H_5NH– mäßig stark positiviert ist. Daher zeigen Aldoxime und Aldehydphenylhydrazone weitgehende Ähnlichkeit mit den mäßig stark positivierten Äthylen, d. h. diese Azomethine substituieren in der CH-Gruppe. So wird Benzaldoxim sehr leicht bromiert, und Benzaldehydphenylhydrazon kuppelt sehr glatt an der gleichen Stelle:



[1]) Zahlreiche Veröffentlichungen der letzten Jahre (J. prakt. Chem., Liebigs Ann. Chem., Ber. dtsch. chem. Ges.).

[2]) B. Cyriax, Diss. Bonn 1935.

Ein Azomethinkörper, bei dem umgekehrt das C-Atom mäßig stark positiviert ist, und der infolgedessen am Stickstoff substituiert, liegt im Imidokohlensäureester vor[1]):



Die Fähigkeit, mit Stoffen des Typs AX an Stelle von beständigen Additionsprodukten Substitutionsprodukte zu liefern, ist also keineswegs auf die Benzol- oder auch die Äthylenreihe beschränkt, sondern sie ist bei allen einseitig mäßig stark positivierten ungesättigten Systemen vorhanden, deren nichtionoid addierendes Atom ein H-Atom trägt.

Durch die hier dargelegten Anschauungen ist es nun möglich geworden, ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial in einfacher Weise zu überblicken, und vor allem, es ergeben sich auch neue experimentell überprüfbare Arbeitshypothesen. Cyclische und nichtcyclische Äthylene, die Benzolderivate, Aldehyde und Ketone, Carbonsäureester, Lactone, Carbonsäureester, Säureamide, Pyrone, Cumarine, Pyridone und Chinolone, die entsprechenden Thiocarbonylverbindungen und Imide, Azokörper und viele andere mehr lassen sich nun in ein einheitliches System einordnen, das uns sofort auf experimentelle Lücken aufmerksam macht.

Die neuen Erkenntnisse seien noch einmal kurz zusammengefaßt:

Jedes ungesättigte System ist imstande nichtionoid-ionoide Additionsprodukte zu bilden, wenn das eine Atom der ungesättigten Gruppe hinreichend positiviert wird.

Mit steigender Positivierung nimmt die Beständigkeit der Additionsprodukte zu.

Bei sehr starker Positivierung haben die Systeme den Charakter von Ansolvobasen und sind sogar zur Anlagerung von Metallsalzen unter Komplexsalzbildung befähigt.

Trägt das nichtionid addierende Atom ein H-Atom, und ist die Positivierung nur mäßig stark, so tritt selbsttätiger Zerfall des nichtionoid-ionoiden Additionsproduktes unter Säureabspaltung und Bildung eines Substitutionsproduktes ein. Alle derartigen Systeme haben somit aromatischen Charakter.

[1]) A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2470 (1895).

Mitteilung aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Das reziproke Salzpaar $CoSO_4 + (KCl)_2 = CoCl_2 + K_2SO_4$, II

Von **A. Benrath** und **G. Ritter**[1])

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1939)

Will man die in dem ersten Teile dieser Untersuchung[2]) beschriebenen Isothermen zu einer Polytherme zusammenstellen, so muß man zunächst die Polythermen der Randsysteme kennen.

Die vier Randsysteme des reziproken Salzpaares sind folgende:

1. $(KCl)_2$—K_2SO_4—H_2O, 2. $(KCl)_2$—$CoCl_2$—H_2O,
3. $CoCl_2$—$CoSO_4$—H_2O, 4. $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O,

deren Polythermen auf Grund teils vorhandener, teils neu bestimmter Analysenwerte konstruiert wurden.

1. Das ternäre System $(KCl)_2$—K_2SO_4—H_2O

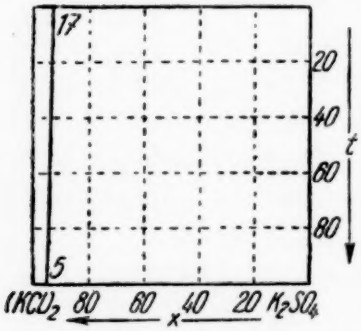


Abb. 1. Polytherme, x-t-Darstellung

Das System ist von E. Cornec und H. Hering[3]) ausgearbeitet worden. Die von diesen Forschern ermittelten Werte wurden übernommen und für die graphische Darstellung nach Jänecke umgerechnet. Abb. 1 gibt die Polytherme des Systems in der x-t-Darstellung.

Da die beiden Salze weder Verbindungen noch Mischkrystalle mit-

[1]) D. 82.

[2]) A. Benrath u. G. Ritter, J. prakt. Chem. [2] **152**, 177 (1939).

[3]) E. Cornec u. H. Hering, Caliche 8, 58 (1926).

einander bilden, so weist das Diagramm nur zwei Felder auf. Die ausgezeichneten Punkte sämtlicher Polythermen der Randsysteme sind ebenso bezeichnet wie in der weiter unten gegebenen Gesamtpolytherme. Dort sind auch die Zahlenwerte aufgeführt.

2. Das ternäre System $CoCl_2$—$(KCl)_2$—H_2O

Bekannt sind die Isothermen bei 20°[1]) und bei 25°[2]). Neu ausgearbeitet wurden diejenigen bei 0°, 38°, 50°, 51°, 75° und 100°. Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Untersucht wurden jeweils die gesättigte Lösung und der dazu gehörige feuchte Bodenkörper. Es bedeutet $CoCl_2$ den Gehalt an Kobaltchlorid, K_2Cl_2 den Gehalt an Kaliumchlorid in Gewichtsprozenten, x den auf Kobaltchlorid berechneten Molenbruch des wasserfrei genommenen Salzgemisches, m die Anzahl von Molen Wasser, die auf 1 Mol des Salzgemisches entfällt. Das Kaliumchlorid wird stets als Doppelmolekül in Rechnung gezogen.

Um Raum zu sparen, sind die Isothermen, die sich leicht aus den Werten der Tab. 1 konstruieren lassen, nicht gezeichnet worden. Aus den Isothermen zwischen 0° und 38° erkennt man, daß sich sowohl Kobaltchlorid-sechshydrat, als auch Kaliumchlorid aus den Lösungen in reinem Zustande ausscheiden. Es sind keine Andeutungen dafür vorhanden, daß sich Verbindungen oder Mischkrystalle bilden. Anders verhalten sich die Salzgemische bei höheren Temperaturen. Oberhalb von 45°, also in der Nähe des bei 48° liegenden Umwandlungspunktes des Kobaltchlorid-sechshydrates in das Vierhydrat, entsteht in einem kleinen Gebiet eine Verbindung von Kaliumchlorid und Kobaltchlorid. In der Isotherme von 50° häufen sich die Restlinien dieser Verbindung in der Nähe des Punktes, der die Zusammensetzung des Doppelsalzes $CoCl_2.KCl.2H_2O$ gibt. Bei höheren Temperaturen aber — als Beispiel ist die Isotherme bei 75° in Abb. 2 gegeben — schneiden sich die Restlinien nicht, sondern laufen einander nahezu parallel, wie das bei Mischkrystallreihen der Fall ist.

---

[1]) C. Mazzetti, Gazz. chim. ital. **56**, 604 (1926).

[2]) H. W. Foote, Amer. J. Sci. [5] **13**, 161 (1927); A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 400 (1927).

Tabelle 1

Das System K_2Cl_2—$CoCl_2$—H_2O

$t°$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	
0	3,95	18,58	19,6	27,8	0,71	78,0	1,04	2,24	KCl
	12,60	12,33	46,1	23,8					„
	16,05	10,22	64,4	21,4	3,28	82,4	4,38	1,38	„
	28,4	5,44	85,8	14,4	35,6	8,06	83,5	9,54	KCl, $CoCl_2.6H_2O$
38	39,3	4,00	91,9	9,38					$CoCl_2.6H_2O$
	40,2	6,92	87,0	8,26	51,9	9,95	98,4	6,47	„
	40,0	8,60	84,2	7,80	44,5	14,30	78,2	5,21	$CoCl_2.6H_2O$, KCl
	33,8	9,55	80,2	9,76	8,41	77,0	11,2	1,39	KCl
	25,5	12,46	70,1	12,38	7,10	75,9	9,8	1,68	„
	15,3	17,52	50,0	15,80	3,65	80,7	4,8	1,53	„
	7,67	22,9	28,2	18,55	1,17	86,7	1,5	1,14	„
50	3,71	26,9	13,65	19,15					„
	11,95	20,8	39,7	16,15	2,14	86,7	2,76	1,04	„
	28,9	12,52	72,5	10,62	5,85	82,8	7,5	1,05	„
	34,1	11,92	76,6	8,75	5,53	86,4	6,81	0,73	„
	38,6	11,12	79,9	7,52	7,03	53,3	11,68	1,06	„
	41,1	12,25	79,4	6,50	11,19	49,0	18,58	1,14	KCl, Mischkrystalle (D)
	40,5	12,82	78,3	6,51	39,6	44,0	50,8	1,52	„ „
	45,9	6,39	89,0	6,70	39,5	17,50	69,4	2,21	D
	47,0	5,16	91,4	6,73	49,1	4,26	92,1	3,84	D, $CoCl_2.4H_2O$
	47,9	3,34	94,2	7,20	50,3	Spur	100	3,84	$CoCl_2.4H_2O$
	46,9	2,45	95,6	7,47	62,5	„	100	4,34	„
51	15,2	18,65	48,4	15,20	2,92	86,5	3,72	0,97	KCl
	30,4	12,25	74,0	10,09	4,38	88,4	5,37	0,64	„
	36,2	12,39	77,0	7,90	1,53	94,6	1,82	0,33	„
	40,7	12,56	78,8	6,54	31,8	53,8	40,4	1,33	KCl, D
	42,6	10,61	82,1	6,53	56,4	24,1	72,8	1,83	D
	45,1	7,70	87,1	6,59	57,9	21,5	75,6	1,96	„
	45,2	7,55	87,4	6,60	52,6	22,2	73,2	2,54	„
	46,5	6,01	89,9	6,64	58,6	14,31	82,4	2,76	„
	47,0	5,20	91,2	6,71	61,4	6,95	91,0	3,40	D, $CoCl_2.4H_2O$
	46,8	4,95	91,6	6,84	63,4	Spur	100	4,17	$CoCl_2.4H_2O$
	47,3	0,50	99,1	7,90	62,0	„	100	4,44	„
75	2,87	30,8	9,7	16,13					KCl
	7,81	27,5	24,6	14,70					„
	22,9	20,2	56,5	10,18	4,80	84,0	6,13	1,03	„
	29,6	17,65	65,8	8,61	8,12	78,4	10,63	1,28	„
	35,7	20,6	66,5	5,90	7,98	83,3	9,90	0,58	„
	37,2	19,5	68,5	5,88	7,80	84,1	9,50	0,73	„
	38,0	23,1	65,3	4,84	6,78	88,6	8,05	0,40	„
	40,9	22,9	67,1	4,30	41,0	38,6	55,0	1,98	KCl, D
	40,4	28,1	62,2	3,51	39,2	47,4	48,7	1,21	KCl, D
	41,4	23,1	67,3	4,17	48,8	34,8	61,8	1,50	D
	43,3	19,30	72,0	4,50	51,6	24,8	70,5	2,32	„
	43,5	16,00	75,6	5,10	52,5	27,4	68,7	1,91	„

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	$CoCl_2$	K_2Cl_2	x	m	
75	44,6	15,27	77,0	5,01	54,5	22,7	73,5	2,23	D
	45,8	11,85	81,6	5,45	56,3	19,62	76,7	2,38	„
	48,0	8,18	87,0	5,75	56,0	13,20	83,0	3,30	„
	49,0	5,92	90,5	6,01	59,9	7,40	90,3	3,57	D, $CoCl_2.2H_2O$
	50,1	1,19	98,0	6,90	72,9	Spur	100	2,69	$CoCl_2.2H_2O$
99,5	7,58	30,8	22,0	12,90	2,39	81,6	3,27	1,57	KCl
	15,80	28,8	38,6	9,78	2,78	92,0	3,36	0,46	„
	21,4	27,6	47,0	8,12	5,86	82,5	7,50	1,08	„
	29,2	25,1	57,2	6,46	5,77	87,2	7,05	0,62	„
	28,5	27,8	54,0	6,00	4,83	89,3	5,83	0,51	„
	32,9	27,9	57,5	4,95	7,00	86,0	8,54	0,62	„
	36,7	28,6	59,5	4,07	21,9	59,9	29,4	1,78	„
	40,5	36,1	56,3	2,35	25,7	63,7	31,6	0,95	KCl, D
	41,4	31,5	60,1	2,85	43,2	50,4	49,6	0,53	KCl (blau), D
	43,0	32,4	60,4	2,50	49,2	35,9	61,0	1,34	D
	44,6	26,4	66,0	3,10	51,1	26,1	69,1	2,23	„
	47,0	17,95	75,0	4,04	58,9	16,08	80,7	2,48	„
(D)	49,0	11,74	82,7	4,80	64,9	10,45	87,7	2,48	„
	50,6	7,00	90,2	5,40	65,1	3,96	95,0	3,26	D, $CoCl_2.2H_2O$
	49,1	4,90	92,0	6,23	74,1	Spur	100	2,62	$CoCl_2.2H_2O$
	51,1	3,24	94,8	6,17	66,3	1,48	98,1	3,45	„
	51,4	2,85	95,4	6,15	69,9	0,69	99,4	3,02	„

Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt dieser Mischkrystalle an Kobaltchlorid zu. Die Zusammensetzung der an Kobaltchlorid ärmsten Fraktion entspricht der Formel $CoCl_2.KCl.2H_2O$. Man kann dieses Doppelsalz also als das Dispersionsmittel ansehen, in dem sich Kobaltchlorid in der Form irgendeines Hydrats, wahrscheinlich des Zweihydrats, dispergiert. Die Mischbarkeit ist aber nicht gegenseitig, so daß das Kobaltchlorid-zweihydrat kein Doppelsalz aufnimmt. Die Mischkrystalle scheinen stabil zu sein, denn es gelang durch langes Rühren mit ihrer Lösung nicht, sie in ihre Komponenten zu zerlegen. Auffallend ist, daß das Doppelsalz nicht mit dem Kaliumchlorid, sondern mit dem Kobaltchlorid feste Lösungen bildet, während das entsprechende

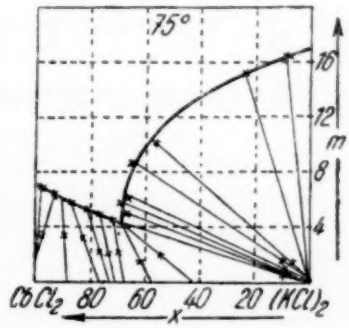


Abb. 2. Isotherme bei 75°

Nickelsalz $NiCl_2 . NH_4Cl . 2H_2O$ sich mit Ammoniumchlorid mischt[1]).

In dem Zweisalzpunkte, bei welchem neben der Lösung Kaliumchlorid und Mischkrystalle beständig sind, tritt bei 100° noch eine andere Art von Krystallen auf, die, wie das Kaliumchlorid, in Würfeln krystallisiert, aber blau gefärbt ist. Dieses reine Blau ist deutlich von dem Blauviolett der Mischkrystalle des Doppelsalzes verschieden. Es scheint sich um eine neue Art von Mischkrystallen zu handeln, bei denen das Kaliumchlorid das Dispersionsmittel ist.

Eine zur Analyse ausreichende Menge dieser blauen Krystalle wurde aus dem Gemisch herausgesucht. Sie enthielten 37,4% $CoCl_2$, 58,6% KCl und 4,1% H_2O. Wäre das Kobaltchlorid als Einshydrat vorhanden,

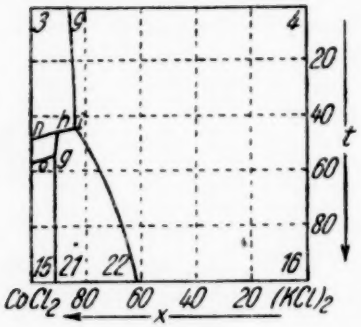


Abb. 3.
Polytherme, x-t-Darstellung

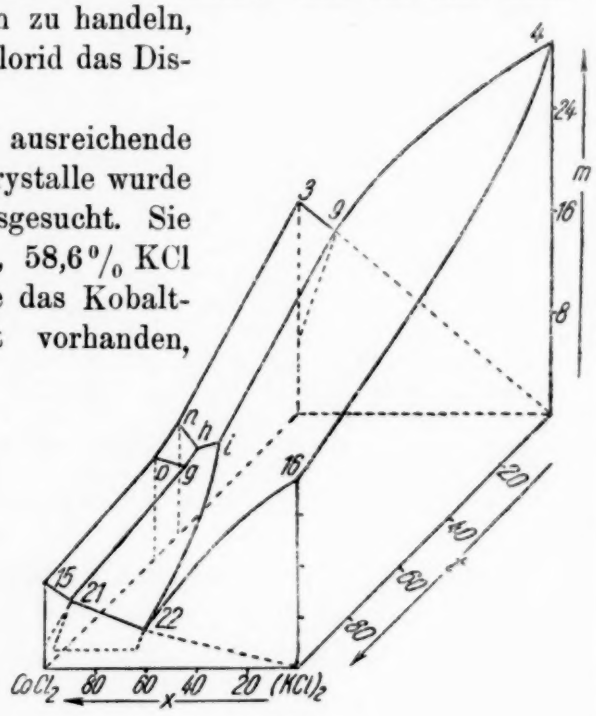


Abb. 4.
Polytherme, x-m-t-Darstellung

dann müßte das Salz 5,2% Wasser enthalten. Da aber die Analyse nur 4,1% ergeben hat und man annehmen kann, daß die Krystalle nicht unbeträchtliche Mengen von Lösung eingeschlossen haben, so könnte man sie vielleicht als Dispersion eines wasserfreien Doppelsalzes des Kobaltchlorids in Kaliumchlorid auffassen. Durch diese Annahme könnte man auch die rein blaue Farbe erklären, die kein Hydrat des Kobaltchlorids besitzt. Abb. 3 gibt die Polytherme des Systems in der x-t-Darstellung und Abb. 4 in der x-m-t-Darstellung.

[1]) N. Kurnakow u. W. Jegorow, C. 1938, I, 850.

3. Das ternäre System $CoCl_2$—$CoSO_4$—H_2O

Außer der Isotherme bei 25°, die von D. Längauer[1]) ausgearbeitet worden ist, liegen keine Untersuchungen über dieses System vor. Wir haben die Isothermen bei 0, 38, 50, 75 und 99,5° festgelegt und aus den so gefundenen Werten die Polytherme aufgestellt. Besonders große Schwierigkeiten bereitete die Einstellung des Gleichgewichtes in Gegenwart der niederen Hydrate des Kobaltsulfats. Besonders das Sechshydrat liefert äußerst zähe Überschreitungen, weil der Kieserit nur schwierig und langsam entsteht. Will man daher zu einem Gleichgewicht gelangen, so muß man frisch hergestelltes Monohydrat einsetzen, das, wie alle Kieserite, sich sehr fein in der Lösung verteilt, sich nur langsam absetzt und daher nur schwierig abfiltriert werden kann.

Tab. 2 gibt die Zusammenstellung der untersuchten Isothermen, Abb. 5 die Polytherme in der x-t-Darstellung, Abb. 6 dieselbe in der x-m-t-Darstellung.

4. Das ternäre System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O

Die Isotherme des Systems bei 25° ist von R. M. Caven und W. Johnston[2]) bearbeitet worden, die Polytherme zwischen 0 und 100° wurde von A. Benrath[3]) aufgestellt.

Aus dem Verlaufe dieser Polytherme glaubte Benrath schließen zu können, daß als einziges Doppelsalz der Schönit, $CoSO_4.K_2SO_4.6H_2O$, auftritt, dessen Existenzgebiet bei etwa 94° auskeilt. Es zeigte sich aber, daß die Rührdauer von 3 Tagen, mit der sich Benrath begnügte, bei höheren Temperaturen viel zu kurz ist, um zu dem Gleichgewichte zu führen. Die Entwässerung des Vitriols zum Sechs- und zum Einshydrat erfordert viel längere Zeit, und erst anschließend an diese Entwässerung bildet sich ein wasserärmeres Doppelsalz, $CoSO_4.K_2SO_4.4H_2O$, das dem Leonit entspricht. Diese Verbindung ist bisher noch nicht beobachtet worden. Sie unterscheidet sich durch die rubinrote Farbe und die stäbchenförmigen Krystalle von dem braunroten Schönit, der in Rhomboedern krystallisiert.

---

[1]) D. Längauer, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 180 (1933).
[2]) R. M. Caven u. W. Johnston, J. chem. Soc. London **1920**, 2506.
[3]) A. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 169 (1932).

Tabelle 2

Das System $CoCl_2$—$CoSO_4$—H_2O

$t°$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	$CoCl_2$	$CoSO_4$	x	m	$CoCl_2$	$CoSO_4$	x	m	
0	29,4	4,03	89,7	14,70	43,9	9,20	85,1	6,57	$CoCl_2.6$, $CoSO_4.7$
	28,9	2,53	93,2	16,00	7,64	55,4	14,10	4,95	„ „
	19,50	4,96	82,5	23,0	2,33	47,5	5,53	8,60	$CoSO_4.7$
	12,40	8,43	63,7	29,4	2,64	46,0	6,42	9,05	„
	11,53	8,74	61,2	30,5	1,90	48,3	4,47	8,48	„
	3,13	16,00	18,90	35,4	0,29	52,0	0,60	7,88	„
38	37,4	3,70	92,4	10,51	53,6	0,64	99,0	6,10	$CoCl_2.6$
	36,4	4,70	90,2	10,56	26,2	23,9	56,5	7,81	$CoCl_2.6$, $CoSO_4.6$
	36,3	4,85	90,0	10,52	28,5	20,5	62,4	9,05	„ „
	32,8	7,33	84,3	11,10	7,88	47,7	16,48	6,68	$CoSO_4.6$
	30,4	7,25	83,4	12,32	5,92	49,2	12,50	6,85	„
	28,2	7,52	81,8	13,40	4,78	52,6	9,80	6,15	„
	25,4	9,25	76,7	14,25	2,53	54,6	5,32	6,40	„
	21,8	10,56	71,0	15,60	2,47	54,2	5,10	6,53	„
	20,2	12,26	66,3	15,98	2,91	54,7	5,96	6,30	„
	21,9	11,28	69,8	15,75	1,70	85,2	3,36	5,70	„
	17,71	13,64	60,7	16,96	4,04	50,2	3,36	5,70	„
	13,91	17,11	49,2	17,60	3,35	48,1	7,64	8,05	$CoSO_4.6$, $CoSO_4.7$
	10,24	18,99	39,2	19,40					$CoSO_4.7$
	8,72	21,2	32,9	19,15	0,72	48,5	1,76	8,77	„
	3,97	26,9	15,0	18,85					„
50	6,18	26,9	21,5	16,80	0,66	55,7	1,40	6,95	$CoSO_4.6$
	6,79	26,2	23,7	16,85	0,39	58,0	0,70	6,14	„
	12,95	19,80	43,9	16,45	2,10	54,2	4,40	6,65	„
	22,3	13,60	66,2	13,75	6,20	49,5	13,00	6,71	„
	32,3	8,69	81,6	10,24	9,10	45,7	19,20	6,89	„
	32,9	9,36	81,0	10,25	6,38	50,8	13,00	5,80	$CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$
	39,7	5,95	88,8	8,80	13,38	47,7	25,1	5,28	„ „
	43,5	6,09	89,5	7,51	63,1	7,11	91,4	3,12	$CoSO_4.6$, $CoCl_2.4$
	43,3	6,35	89,3	7,34	53,5	8,75	87,9	4,48	„ „
	21,8	13,18	66,4	14,28	13,14	48,1	24,6	5,24	$CoSO_4.1$
	34,9	5,18	87,0	10,85	20,6	40,5	37,8	5,16	„
	35,7	6,65	86,5	10,10	13,38	50,1	24,2	4,77	$CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$
	43,4	3,89	93,0	8,10	45,0	11,20	82,7	5,83	$CoSO_4.1$, $CoCl_2.4$
	45,0	2,80	95,0	8,00	55,8	0,68	99,0	5,59	$CoCl_2.4$
51	43,9	3,89	93,4	8,04					$CoSO_4.1$, $CoCl_2.4$
63,5	17,20	20,2	50,4	13,25	4,22	54,8	8,41	5,90	$CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$
75	1,35	34,5	4,45	15,35					$CoSO_4.1$
	9,03	25,9	29,4	15,37	4,34	59,4	8,06	3,52	„
	12,79	20,3	42,8	16,20	5,74	60,6	10,10	4,30	„
	18,45	15,70	58,3	15,05	7,50	61,4	12,73	3,81	„
	20,0	13,00	64,9	15,60	8,19	60,2	13,90	3,90	„
	28,8	6,43	81,8	13,30	10,90	59,6	17,90	3,50	„
	41,5	3,40	93,5	9,00	22,2	44,6	37,2	4,03	„
	43,1	2,53	95,3	8,70	19,80	50,5	31,9	3,45	„

Tabelle 2 (Fortsetzung)

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	$CoCl_2$	$CoSO_4$	x	m	$CoCl_2$	$CoSO_4$	x	m	
75	50,2	2,18	96,5	6,64	54,4	13,25	83,1	3,57	$CoSO_4.1$, $CoCl_2.2$
	47,6	2,56	95,7	7,24	68,4	2,91	96,6	2,93	„ „
	48,2	1,75	97,1	7,25	69,0	0,89	99,0	3,12	$CoCl_2.2$
99,5	52,6	0,48	99,3	6,40	69,4	1,22	98,5	3,01	$CoCl_2.2$, $CoSO_4.1$
	50,8	1,82	97,1	6,55	66,0	2,38	97,0	3,36	„ „
	49,2	4,30	93,2	6,37	62,6	7,44	91,0	3,15	„ „
	39,0	2,37	95,2	10,35	29,4	25,1	58,2	6,50	$CoSO_4.1$
	26,0	5,85	84,2	15,95	6,03	71,4	9,15	2,47	„
	30,1	4,39	89,2	14,05	18,90	37,3	37,7	6,30	„
	23,2	7,46	78,7	17,00	12,33	46,2	24,2	5,87	„
	12,21	15,58	48,3	20,6	3,26	70,4	5,22	3,06	„
	6,47	20,4	27,5	22,4	1,64	72,1	2,95	3,40	„
	5,57	21,4	23,7	21,6	1,53	73,9	2,41	2,80	„
	2,82	26,8	11,10	20,1	0,95	66,9	1,67	4,07	„

Der Leonit bildet sich erst oberhalb von 97°, denn bei dieser Temperatur geht er in der gesättigten Lösung in Schönit über, während bei 100° der Schönit zu Leonit entwässert wird.

Benrath hat mit Hilfe der Zweisalzpunkte die x-t-Poly-

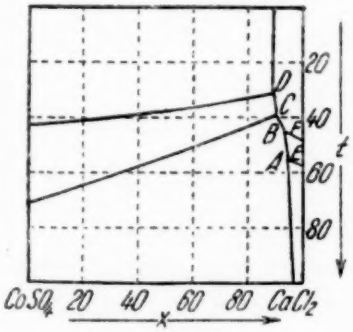


Abb. 5.
Polytherme, x-t-Darstellung

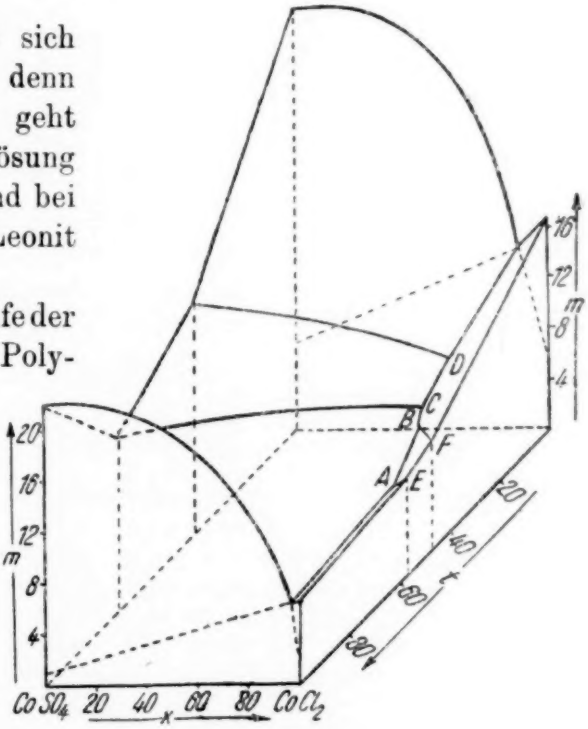


Abb. 6.
Polytherme, x-m-t-Darstellung

therme aufgestellt. Will man aber eine vollständige Polytherme in der x-m-t-Darstellung konstruieren, so ist eine Anzahl von Isothermen unvermeidlich.

Tabelle 3

Das System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phasen
	$CoSO_4$	K_2SO_4	x	m	$CoSO_4$	K_2SO_4	x	m	
0	1,32	7,90	17,25	103,2	13,60	66,3	18,60	2,39	K_2SO_4, Sch.
	2,51	5,40	34,2	108,8					Sch.
	3,67	4,12	50,0	108,0					„
	3,83	3,81	53,4	110,0	33,2	34,3	52,0	4,40	„
	7,94	2,90	75,5	73,1	33,8	35,5	51,7	4,05	„
	17,94	2,32	89,7	34,4	31,5	29,9	54,2	5,73	„
	21,0	1,66	93,4	29,6	43,1	14,35	77,3	6,57	Sch., $CoSO_4.7$
38	1,99	12,95	15,15	53,8					K_2SO_4
	4,71	13,40	28,3	42,3	4,75	81,2	6,16	1,58	K_2SO_4, Sch.
	4,69	13,40	28,0	42,5	14,68	61,4	21,1	2,97	„ „
	4,66	13,20	28,5	43,1	24,4	50,1	35,4	3,18	„ „
	4,74	13,25	28,7	43,0	28,4	42,7	42,6	4,75	„ „
	7,31	6,25	43,0	41,5					Sch.
	8,82	9,46	50,0	40,6	35,0	39,2	50,0	3,21	„
	10,10	8,71	56,5	39,1	35,0	37,6	51,1	3,45	„
	15,75	6,71	72,5	30,7	35,9	34,8	53,8	3,77	„
	21,1	5,79	80,3	24,1	34,8	36,1	51,9	3,78	„
	30,9	3,95	89,7	16,35	40,9	18,95	68,5	5,83	Sch., $CoSO_4.7$
	31,2	4,18	89,4	15,95	41,3	13,83	77,0	7,22	„ „
	30,8	4,13	89,5	16,35	46,3	5,58	90,3	8,06	„ „
	31,0	3,44	91,0	16,65	42,7	17,80	73.0	5,80	„ „
	31,2	3,53	91,0	16,42	48,5	7,34	88,2	6,91	„ „
	31,8	2,72	93,0	16,50	49,3	Spur	99,9	7,70	$CoSO_4.7$
	31,2	2,43	93,5	17,15	50,4	1,79	97,0	7,91	„
50	3,57	14,40	21,8	43,2	0,52	91,7	0,60	0,82	K_2SO_4
	6,85	14,45	34,4	34,7	3,30	86,2	4,13	1,13	„
	6,80	14,36	34,6	34,6	11,48	43,9	22,8	7,60	K_2SO_4, Sch.
	6,78	14,20	34,8	35,1	32,8	37,1	49,9	3,95	Sch.
	8,27	13,24	41,3	33,8	33,3	37,1	50,2	3,86	„
	10,32	12,01	49,1	31,8	32,4	36,3	50,1	4,18	„
	10,98	11,00	52,7	32,4	33,6	37,8	50,0	3,68	„
	15,95	8,89	66,9	27,1	35,5	37,5	51,5	3,37	„
	33,0	3,88	90,5	14,95	35,2	23,2	63,0	6,45	Sch., $CoSO_4.6$
	33,5	2,93	92,8	15,20	36,5	30,1	57,5	4,55	„ „
	31,1	1,66	96,0	15,60	58,0	Spur	99,9	6,24	$CoSO_4.6$
75	3,22	16,90	17,60	37,6					K_2SO_4
	12,54	17,26	44,9	21,7					„
	13,55	18,04	45,8	20,0	10,60	87,2	13,20	1,22	K_2SO_4, Sch.
	13,47	17,75	46,0	20,2	12,80	42,6	25,2	7,56	„ „
	13,95	16,54	48,6	19,90	32,1	39,9	47,5	3,56	Sch.
	17,63	14,50	57,7	19,12	35,9	38,5	51,0	3,15	„
	29,9	8,55	79,7	14,12	32,3	40,0	48,7	3,50	„
	34,5	7,32	84,2	12,20	45,4	22,5	69,4	4,22	Sch., $CoSO_4.1$
	35,7	3,64	91,7	13,40	58,0	3,21	95,3	5,49	$CoSO_4.1$
	36,8	1,53	96,4	13,95	69,5	0,80	99,1	3,64	„

Tabelle 3 (Fortsetzung)

t^0	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	$CoSO_4$	K_2SO_4	x	m	$CoSO_4$	K_2SO_4	x	m	
99,5	3,24	18,55	16,44	31,5	Spur	95,5	0,30	0,45	K_2SO_4
	10,79	19,40	38,4	21,5	1,93	87,0	2,45	1.20	„
	15,05	19,25	46,8	17.45	3,85	83,7	4,92	1,37	„
	18,65	19,72	51,5	14,90	5,80	82,5	7,30	1,27	„
	19,60	19,14	53,5	12,05	5,11	88,1	6,13	0,70	„
	21,7	18,73	56,6	12,00	6,33	89,4	7,36	0,42	„
	22,6	18,50	57,7	13,00	35,9	45,5	47,0	2,10	K_2SO_4, Leonit
	23,8	17,55	60,4	12,77	40,4	37,3	54,8	2,62	Leonit
	24,9	17,75	61,2	12,12	42,9	40,6	54,3	1,80	„
	25,6	17,35	62,4	12,00	41,9	39,5	54,3	2,09	„
	25,6	17,50	62,2	11,90	44,1	28,6	63,4	3,40	Leonit, $CoSO_4.1$
	26,2	16,47	64,0	12,10	59,5	11,04	85,8	3,66	$CoSO_4.1$
	26,3	14,36	67,3	13,09	65,1	6,39	92,0	3,47	„
	27,7	17,85	81,0	16,40	65,9	5,74	92,8	3,45	„
	28,1	2,91	91,6	19,32	61,2	2,79	96,1	4,86	„
96	22,4	18,55	57,5	13,10	32,4	51,5	41,4	1,77	Sch., K_2SO_4
	24,4	16,57	62,3	12,98	37,5	36,9	53,3	3,15	Sch.
	27,9	14,95	67,7	11,94	41,5	34,9	57,2	2,81	Sch., $CoSO_4.1$
90	29,4	12,80	72,1	12,20	36,7	35,4	54,0	3,54	„ „

Tab. 3 gibt die neu bestimmten Isothermen, Abb. 7 die Polytherme in der x-t-Darstellung, Abb. 8 dieselbe in der x-m-t-Darstellung.

Bis zu der Temperatur von 70° verläuft die so aufgestellte Polytherme genau so wie die von Benrath ermittelte. Bei höheren Temperaturen aber bleibt das Schönitfeld breiter, keilt nicht aus, sondern wird von dem Leonitfeld abgelöst. In Abb. 7 ist die von Benrath konstruierte Polytherme punktiert eingezeichnet.

Die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaares

Aus den Isothermen des reziproken Salzpaares und den Polythermen der vier Randsysteme kann die Gesamtpolytherme aufgebaut werden. Es ist zweckmäßig, die Konstruktion nicht nur auf dem Papier durchzuführen, sondern auch ein Drahtmodell anzufertigen, weil dieses einen besseren Überblick liefert. Das räumliche Modell gibt die Mischungsverhältnisse der Anionen und diejenige der Kationen in Abhängigkeit von der Temperatur. Damit ist über die drei Raumkoordinaten verfügt, so daß die Konzentration in dem Diagramm nicht be-

rücksichtigt werden kann. Will man auch diese in Betracht ziehen, so muß man die m-Werte an die ausgezeichneten Punkte anschreiben oder ihre Abhängigkeit von einer anderen Veränderlichen in einem besonderen Diagramm bringen.

Ordnet man die Isothermen den Temperaturkoordinaten entsprechend übereinander an, so erhält man ein quadratisches Prisma, dessen Seitenwände von den x-Polythermen der vier Randsysteme gebildet werden. Das Innere dieses Prismas muß in die Einsalzkörper, d. h. in die Existenzgebiete der elf beständigen Salze aufgeteilt werden. Die in den Seitenflächen des Prismas liegenden Flächen der Einsalzkörper werden gegeneinander

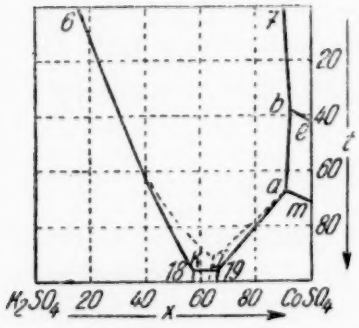


Abb. 7.
Polytherme, x-t-Darstellung

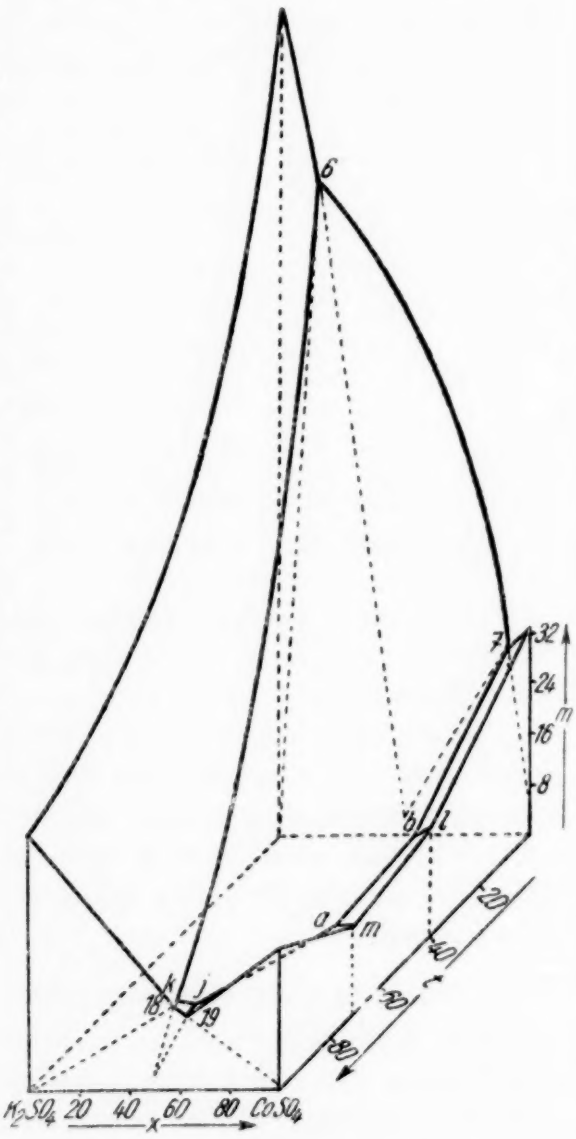


Abb. 8.
Polytherme, x-m-t-Darstellung

durch Zweisalzlinien begrenzt. Im Inneren des Prismas geschieht die Begrenzung der Flächen durch Dreisalzlinien, in denen drei Einsalzkörper aneinanderstoßen. Vier Dreisalzlinien

schneiden sich in einem Viersalzpunkt, der vier Einsalzkörpern gemeinsam ist. Da in einem Viersalzpunkt vier feste Phasen neben der Lösung und dem Dampf beständig sind und ein reziprokes Salzpaar zusammen mit dem Lösungsmittel ein Vierstoffsystem darstellt, so sind die Viersalzpunkte invariant.

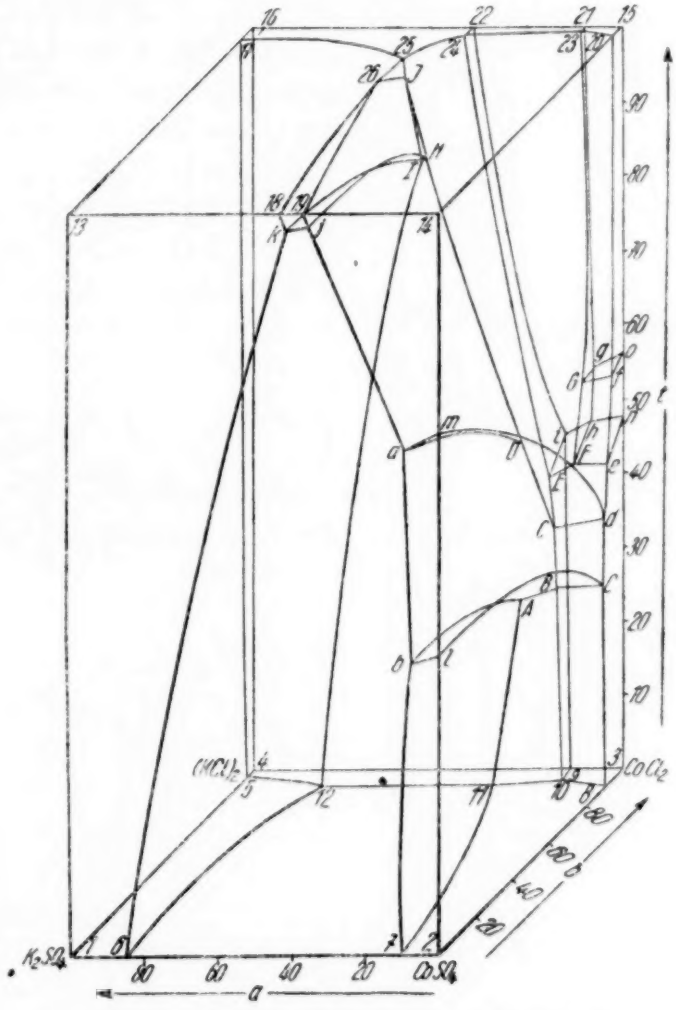


Abb. 9. Gesamtpolytherme, *a-b-t*-Darstellung

Da vorläufig die Polytherme nur zwischen 0 und 100° ausgearbeitet worden ist, so bleibt das Prisma oben und unten offen, und nur ein Teil der Einsalzkörper ist völlig umgrenzt. Unterhalb von 0° werden die Körper durch kryohydratische Flächen abgeschlossen. Oberhalb von 100° wird das Doppelsalz bald von dem Kieserit und dem Kaliumsulfat verdrängt

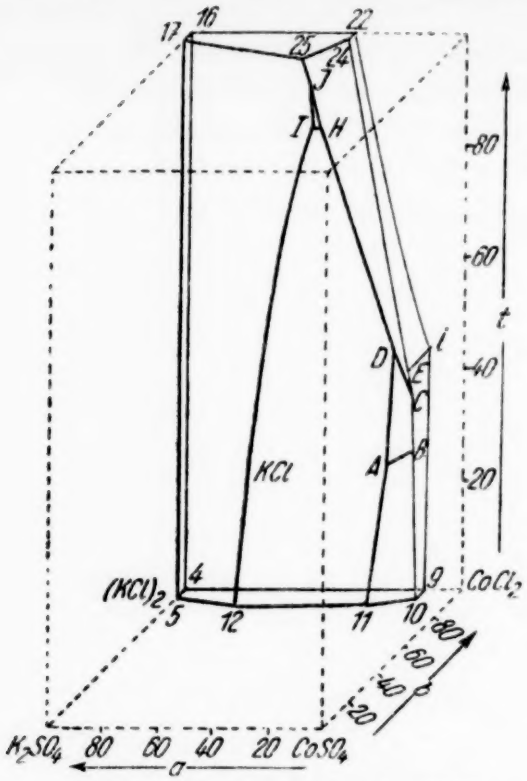


Abb. 10. Einsalzkörper des KCl

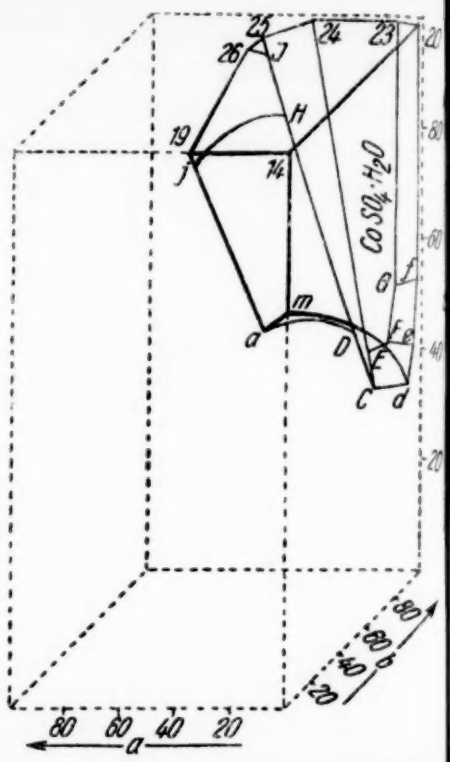


Abb. 11. Einsalzkörper des $CoSO_4$.H

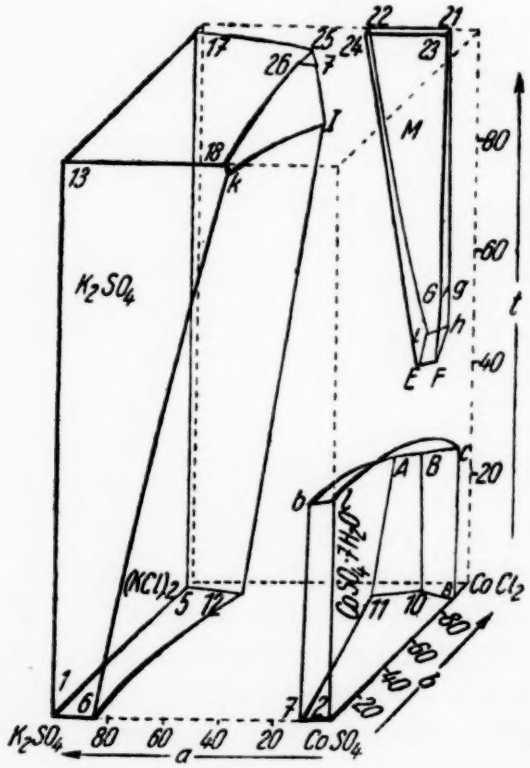


Abb. 12. Einsalzkörper von K_2SO_4, $CoSO_4 . 7H_2O$ und Mischkrystallen (M)

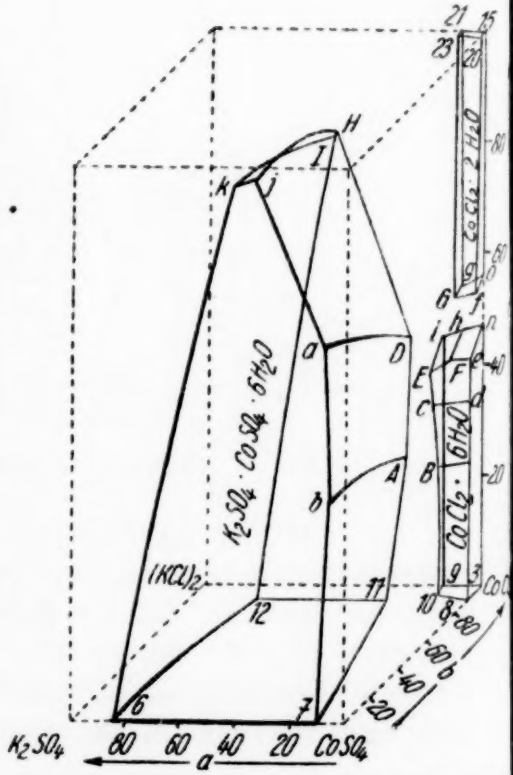


Abb. 13. Einsalzkörper von $CoCl_2 . 2H_2$ $CoCl_2 . 6H_2O$, $K_2SO_4 . CoSO_4 . 6H_2O$ (Schön

und die Einzelsalze sind, je nach ihrem Verhalten zu Wasser[1]), entweder bis zu ihrem Schmelzpunkt oder bis zur kritischen Temperatur des Wassers neben ihrer Lösung beständig.

Abb. 9 gibt die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaares in der *a-b-t*-Darstellung. Da diese Abb. 9 wenig übersichtlich ist, so wurden in den Abb. 10—14 die Einsalzkörper, die sich zu

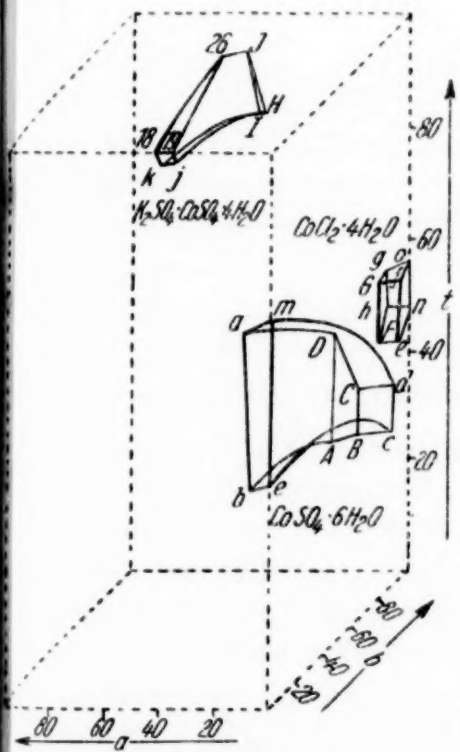


Abb. 14. Einsalzkörper von $CoCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, $K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 4H_2O$ (Leonit)

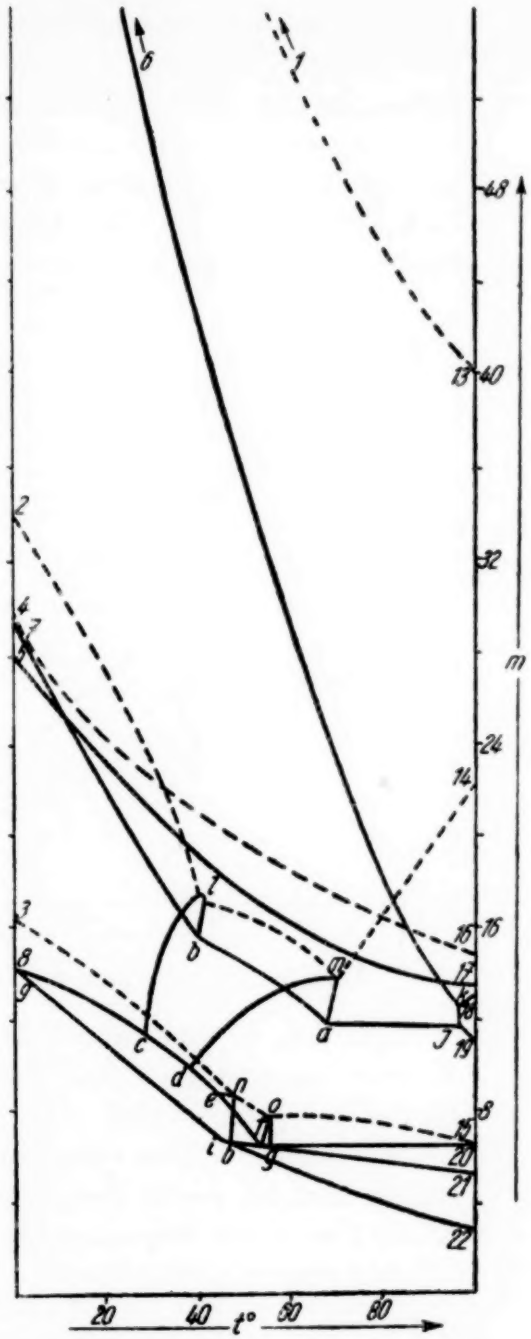


Abb. 15. Polythermen der Eins- und Zweisalzlinien, *m-t*-Darstellung

dem Prisma zusammenfügen, einzeln dargestellt.

[1]) A. Benrath, F. Gjedebo, B. Schiffers, H. Wunderlich, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 285 (1937).

Damit auch die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Änderung der anderen Variabeln ihre Darstellung finde, wurden die ausgezeichneten Linien in der m-t-Darstellung gegeben. Die Zahl der Linien ist aber so groß, daß sie sich in einem einzigen Diagramm verwirren würden. Deshalb bringt Abb. 15 die Darstellung der Ein- und Zweisalzlinien, Abb. 16 diejenige der Dreisalzlinien.

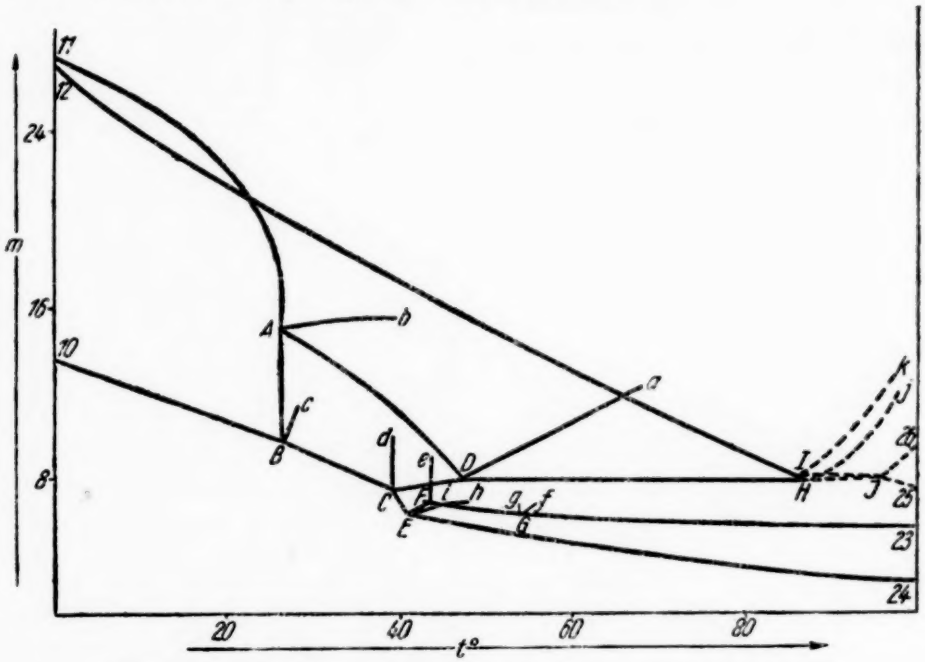


Abb. 16. Polythermen der Dreisalzlinien, m-t-Darstellung

In Tab. 4 sind sämtliche ausgezeichneten Punkte des Systems zusammengestellt. Die im Inneren des Prismas auftretenden Viersalzpunkte sind mit großen, die in den Seitenflächen liegenden Zwei- und Dreisalzpunkte mit kleinen Buchstaben und die in der Grund- und der Deckfläche vorhandenen Eins-, Zwei- und Dreisalzpunkte mit Zahlen bezeichnet.

Tabelle 4

Ausgezeichnete Punkte der Gesamtpolytherme

Bez.	Art des Punktes	a	b	t	m
A	Viersalzp. $CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$, KCl, Sch. . .	22	87	26	15
B	„ $CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$, KCl, $CoCl_2.6$	15	94	26,5	9,6
C	„ $CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$, KCl, $CoCl_2.6$	17	93	39	7,4
D	„ $CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$, KCl, Sch. . .	21	89	47,5	7,9

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bez.	Art des Punktes	*a*	*b*	*t*	*m*
E	Viersalzp. $CoSO_4.1$, $CoCl_2.6$, KCl, D . . .	18	92	41	6,2
F	„ $CoSO_4.1$, $CoCl_2.6$, $CoCl_2.4$, D. .	10	90	43	6,8
G	„ $CoSO_4.1$, $CoCl_2.4$, $CoCl_2.2$, D. .	10	95	54	6,2
H	„ $CoSO_4.1$, KCl, Sch., Leonit . . .	43	81	87	7,8
I	„ K_2SO_4, KCl, Sch., Leonit . . .	45	81	86,5	8,0
J	„ K_2SO_4, KCl, $CoSO_4.1$, Leonit . .	49	82	96	7,9
a	Dreisalzp. Sch., $CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$	9,8	0,0	68	12,1
b	„ Sch., $CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$	7,2	0,0	39	15,5
c	„ $CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$, $CoCl_2.6$ . . .	0,0	89	28	11,4
d	„ $CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$, $CoCl_2.6$ . . .	0,0	90	39,5	9,9
e	„ $CoSO_4.1$, $CoCl_2.6$, $CoCl_2.4$ . . .	0,0	90	44	9,0
f	„ $CoSO_4.1$, $CoCl_2.4$, $CoCl_2.2$ . . .	0,0	95,5	55	6,5
g	„ $CoCl_2.4$, $CoCl_2.2$, D	9	100	54	6,6
h	„ $CoCl_2.6$, $CoCl_2.4$, D	8,5	100	47	6,8
i	„ $CoCl_2.6$, KCl, D	16	100	45	6,8
j	„ $CoSO_4.1$, Sch., Leonit	34	0,0	98	12,0
k	„ K_2SO_4, Sch., Leonit	41,5	0,0	97,5	12,6
l	Zweisalzp. $CoSO_4.7$, $CoSO_4.6$	0,0	0,0	40,7	17,0
m	„ $CoSO_4.6$, $CoSO_4.1$	0,0	0,0	71,0	13,8
n	„ $CoCl_2.6$, $CoCl_2.4$	0,0	100	48,0	8,84
o	„ $CoCl_2.4$, $CoCl_2.2$	0,0	100	56,5	7,84
1	Einsalzp. K_2SO_4	100	0,0	0	131,3
2	„ $CoSO_4.7$	0,0	0,0	0	34,0
3	„ $CoCl_2.6$	0,0	100	0	16,65
4	„ $(KCl)_2$	100	100	0	29,4
5	Zweisalzp. $(KCl)_2$, K_2SO_4	100	96	0	28,4
6	„ K_2SO_4, Sch.	84,9	0,0	0	103,6
7	„ $CoSO_4.7$, Sch.	9,7	0,0	0	29,6
8	„ $CoSO_4.7$, $CoCl_2.6$	0,0	89,7	0	14,7
9	„ $CoCl_2.6$, KCl	14,25	100	0	14,4
10	Dreisalzp. $CoCl_2.6$, KCl, $CoSO_4.7$	14	93,8	0	13,68
11	„ KCl, $CoSO_4.7$, Sch..	31,7	92,9	0	27,4
12	„ KCl, Sch., K_2SO_4.	97,9	93,6	0	26,2
13	Einsalzp. K_2SO_4	100	0,0	100	40,1
14	„ $CoSO_4.1$	0,0	0,0	100	22,1
15	„ $CoCl_2.2$	0,0	100	100	6,64
16	„ $(KCl)_2$	100	100	100	14,8
17	Zweisalzp. $(KCl)_2$, K_2SO_4	100	94,9	100	13,62
18	„ K_2SO_4, Leonit	42,3	0,0	100	13,1
19	„ $CoSO_4.1$, Leonit	37,8	0,0	100	11,9
20	„ $CoSO_4.1$, $CoCl_2.2$	0,0	97,1	100	6,55
21	„ $COCl_2.2$, D	9,8	100	100	5,4
22	„ $(KCl)_2$, D	39,9	100	100	2,85
23	Dreisalzp. $CoSO_4.1$, $CoCl_2.2$, D	10,5	99	100	5,0
24	„ $CoSO_4.1$, $(KCl)_2$, D.	44,5	98,4	100	2,95
25	„ $CoSO_4.1$, $(KCl)_2$, K_2SO_4	51,2	83,4	100	7,45
26	„ $CoSO_4.1$, K_2SO_4, Leonit	52,8	76,1	100	9,29

Zum Schluß wurden sämtliche Einsalzkörper mit ihren Paragenesen in Tab. 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Die Einsalzkörper des Systems mit ihren Paragenesen

KCl. 22, 24, E, i = D; 25, 24, E, C, D, H, J = $CoSO_4.H_2O$; J, H, I = Leonit; I, H, D, A, 11, 12 = Schönit; D, C, B, A = $CoSO_4.6H_2O$; A, B, 10, 11 = $CoSO_4.7H_2O$; i, E, 10, 9 = $CoCl_2.6H_2O$; 17, 25, J, I, 12, 5 = K_2SO_4.

K_2SO_4. 17, 25, J, I, 12, 5 = KCl; 25, 26, J = $CoSO_4.H_2O$; 26, J, I, k, 18 = Leonit; k, I, 12, 6 = Schönit.

$K_2SO_4.CoSO_4.4H_2O$ (Leonit). 26, J, I, k, 18 = K_2SO_4; 26, J, H, j, 19 = $CoSO_4.H_2O$; J, H, I = KCl; k, I, H, j = Schönit.

$K_2SO_4.CoSO_4.6H_2O$ (Schönit). k, I, 12, 6 = K_2SO_4; k, I, H, j = Leonit; H, j, a, D = $CoSO_4.H_2O$; a, D, A, b = $CoSO_4.6H_2O$; b, A, 11, 7 = $CoSO_4.7H_2O$; I, H, D, A, 11, 12 = KCl.

$CoSO_4.7H_2O$. b, 1, C, B, A = $CoSO_4.6H_2O$; b, A, 11, 7 = Schönit A, B, 10, 11 = KCl; B, c, 8, 10 = $CoCl_2.6H_2O$.

$CoSO_4.6H_2O$. a, m, d, C, D, a = $CoSO_4.H_2O$; a, D, A, b = Schönit; D, C, B, A = KCl; C, d, c, B = $CoCl_2.6H_2O$; b, A, B, c, l = $CoSO_4.7H_2O$.

$CoSO_4.H_2O$. a, m, d, C, D = $CoSO_4.6H_2O$; E, F, e, d, C = $COCl_2.6H_2O$; G, f, e, F = $CoCl_2.4H_2O$; G, f, 20, 23 = $CoCl_2.2H_2O$.

$CoCl_2.6H_2O$. i, E, C, B, 10, 9 = KCl; i, h, F, E = D; h, n, e, F = $CoCl_2.4H_2O$; E, F, e, d, C = $CoSO_4.H_2O$; C, d, c, B = $CoSO_4.6H_2O$; B, c, 8, 10 = $CoSO_4.7H_2O$.

$CoCl_2.4H_2O$. g, o, f, G = $CoCl_2.2H_2O$; g, G, F, h = D; G, f, e, F = $CoSO_4.H_2O$; h, n, e, F = $CoCl_2.6H_2O$.

$CoCl_2.2H_2O$. g, o, f, G = $CoCl_2.4H_2O$; 23, 21, g, G = D; 23, 20, f, G = $CoSO_4.H_2O$.

Mischkrystalle (D). 22, 24, E, i = KCl; 24, 23, G, F, E = $CoSO_4.H_2O$; 23, 21, g, G = $CoCl_2.2H_2O$; G, g, h, F = $CoCl_2.4H_2O$; i, h, F, E = $CoCl_2.6H_2O$.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 4. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany